



HAL
open science

Réactivité électrochimique et fonctionnalisation de surface de films minces de nitrure de carbone amorphe : vers l'élaboration de sondes mixtes AFM-électrochimiques.

Samar Jribi

► **To cite this version:**

Samar Jribi. Réactivité électrochimique et fonctionnalisation de surface de films minces de nitrure de carbone amorphe : vers l'élaboration de sondes mixtes AFM-électrochimiques.. Chimie. Université Pierre et Marie Curie, 2012. Français. NNT : 2012PA066219 . tel-04115559

HAL Id: tel-04115559

<https://theses.hal.science/tel-04115559>

Submitted on 2 Jun 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris

Présentée par

Samar JRIBI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Réactivité électrochimique et fonctionnalisation
de surface de films minces de nitrure de carbone amorphe :
vers l'élaboration de sondes mixtes AFM-électrochimiques**

Soutenue le 29 Mai 2012

devant le jury composé de:

| | |
|--|--------------------|
| M. M. Benlahsen, professeur, Université de Picardie Jules Vernes, Amiens | Rapporteur |
| Mme. N. Simon, professeur, Université de Versailles Saint-Quentin | Rapporteur |
| M. C. Godet, Directeur de recherche, CNRS, Rennes | Examinateur |
| M. E. Mahé, Maître de Conférences-HDR, Univ. P. et M. Curie, Paris | Examinateur |
| M. A. Pailleret, Maître de Conférences-HDR, Univ. P. et M. Curie, Paris | Directeur de thèse |
| M. C. Deslouis, Directeur de Recherche Emérite, CNRS | Directeur de thèse |

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (UPR 15 du CNRS). Je tiens tout particulièrement à remercier son directeur à l'époque de mon entrée au laboratoire, Monsieur Claude DESLOUIS de m'y avoir accueillie.

Je remercie vivement Madame Nathalie SIMON et Monsieur Mohammed BENLAHSEN d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Messieurs Christian GODET et Eric MAHE d'avoir accepté de l'examiner.

Monsieur Alain PAILLERET a dirigé mon travail de thèse avec toujours une grande disponibilité. Son enthousiasme et ses précieux conseils m'ont encouragée dans mon travail. Pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoignées durant ces trois années, ainsi que les efforts dans la dernière ligne droite, je le remercie chaleureusement.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur Claude DESLOUIS pour sa gentillesse, sa constante disponibilité, son soutien ainsi que ses conseils qui se sont toujours avérés utiles tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide tout au long de ces trois années :

- *Les images MEB et les analyses EDX qui furent très enrichissantes n'auraient pas pu être possibles sans l'apport de Monsieur Stephan BORENSZTAJN. Qu'il trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance.*
- *Madame Susana CORDOBA DE TORRESI pour ses compétences précieuses en synthèse organo-métallique et en caractérisation par spectroscopies RMN et IR,*

- *Madame Catherine DEBIEMME-CHOUVY pour l'intérêt profond qu'elle a porté sur mon travail de thèse et surtout son apport pour les mesures XPS et leur interprétation.*
- *Messieurs Daniel ROSE et Axel DESNOYERS DE MARBAIX pour la réalisation du nez CS-AFM, de la cage de Faraday à atmosphère contrôlée et des cellules électrochimiques.*
- *Monsieur Hubert CACHET pour ses mesures de conductivité, ses conseils et son ingéniosité.*
- *Monsieur Philippe ROUSSEAU pour la réalisation du logiciel Simadv32k permettant l'ajustement des spectres d'impédance électrochimique.*
- *Mesdames Véronique MARTIN, Martine CHADUC et Isabelle LEFEBVRE pour leur assistance administrative.*
- *Chabha, Zoulikha, Nabila, Lynda, Priscilla, Nizar, Kamal, Amine, Sameer, merci pour les moments partagés.*

Je tiens à remercier également l'ensemble du personnel du laboratoire, permanents et thésards, ainsi que tous ceux qui ont contribué même de loin à la réalisation de cette thèse.

Un grand merci à ma petite famille. Sans le soutien et l'encouragement de mon mari je n'aurais pas pu aller aussi loin dans mes études. Tu as supporté mon humeur, mes états d'âmes et tu m'as remonté le moral. Enfin, je n'oublie pas de remercier mon petit Omar qui a supporté l'absence de sa maman et son emploi du temps chargé «Oh maman !! Tu es toujours occupée !! ».

À ma mère.

Sommaire

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I: Introduction bibliographique sur les couches minces de nitrure de carbone amorphe (a-CN_x) | 4 |
| I.A. Composition et structure des matériaux carbonés et carboné azoté | 4 |
| I.A.1. Les formes allotropiques du carbone à l'état solide | 4 |
| I.A.1.a Formes cristallines | 4 |
| I.A.1.b Formes amorphes | 6 |
| I.A.2. Les couches minces de carbone amorphe azoté (a-CN_x) | 8 |
| I.A.2.a Les liaisons de l'azote dans le carbone azoté | 8 |
| I.A.2.b Structures amorphes du carbone azoté | 9 |
| I.A.2.c Structures cristallines du carbone azoté | 10 |
| I.A.2.d Rappels sur les semi-conducteurs | 10 |
| I.B. Méthodes d'élaboration des couches minces d'a-CN_x | 12 |
| I.B.1. Dépôts de type PECVD | 12 |
| I.B.2. Dépôts de type PVD | 13 |
| I.B.3. Dépôt par faisceaux d'ions (Ion-beam deposition) | 14 |
| I.B.4. Dépôt par photo-ablation laser (PLD or pulsed laser deposition) | 15 |
| I.C. Propriétés des a-CN_x | 15 |
| I.C.1. Comportement électrique | 15 |
| I.C.2. Comportement mécanique | 17 |
| I.C.3. Comportement électrochimique | 17 |
| I.C.4. Comportement optique | 19 |
| I.C.5. Réactivité chimique de surface | 20 |
| I.C.6. Résistance à la corrosion | 20 |
| I.C.7. Autres applications | 20 |
| Références | 21 |
| Chapitre II: Techniques expérimentales et modes opératoire | 26 |
| II.A. Techniques expérimentales | 26 |
| II.A.1 Réacteur de dépôt | 26 |
| II.A.1.a Principe général | 26 |
| II.A.1.b Le plasma | 27 |

| | | |
|---------------|--|-----------|
| II.A.1.c | Excitation continue et radiofréquence | 28 |
| II.A.1.d | Cathode magnétron | 30 |
| II.A.1.e | Appareillage | 30 |
| II.A.2 | AFM (Atomic Force Microscopy) | 31 |
| II.A.2.a | Principe général | 31 |
| II.A.2.b | Les différents modes de fonctionnement de l'AFM | 33 |
| II.A.2.c | Les différentes sondes AFM | 37 |
| II.A.2.d | Appareillage | 39 |
| II.A.2.e | Les améliorations apportées | 40 |
| II.A.3 | SEM-FEG/EDS | 42 |
| II.A.3.a | Principe général | 42 |
| II.A.3.b | Appareillage | 43 |
| II.A.4 | XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) | 43 |
| II.A.4.a | Principe général | 43 |
| II.A.4.b | Appareillage | 44 |
| II.A.5 | Spectroscopie RMN | 45 |
| II.A.6 | Spectroscopie Infra-rouge | 45 |
| II.A.7 | Voltampérométrie cyclique | 46 |
| II.A.7.a | Principe général | 46 |
| II.A.7.b | Montage | 46 |
| II.A.7.c | Théorie de la voltampérométrie cyclique | 47 |
| II.A.8 | Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) | 49 |
| II.A.8.a | Principe général | 49 |
| II.A.8.b | Montage | 50 |
| II.A.8.c | Théorie de la SIE pour des couples redox réversibles diffusant librement en solution | 50 |
| II.B. | Modes opératoires | 51 |
| II.B.1 | Dépôt des couches minces de carbone amorphe azoté | 51 |
| II.B.1.a. | Préparation du substrat | 51 |
| II.B.1.b. | Conditions de dépôt | 52 |
| II.B.2 | Synthèse chimique et caractérisation des greffons électroactifs | 52 |
| II.B.2.a | Synthèse chimique | 52 |
| II.B.2.b | Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) | 54 |
| II.B.2.c | Spectroscopie Infra-Rouge | 54 |
| II.B.3 | Greffage covalent sur électrodes de travail à base d'a-CN_x | 55 |
| II.B.3.a | Greffage des greffons sur a-CN _x | 55 |
| II.B.3.b | Préparation des électrodes d'a-CN _x | 55 |

| | |
|--|-----|
| II.B.4 Tests électrochimiques | 57 |
| II.B.4.a De la réactivité d'a-CN _x | 57 |
| II.B.4.b De l'électroactivité de la couche de molécules redox greffées | 57 |
| II.B.5 Elaboration de sondes mixtes AFM/électrochimiques | 58 |
| Références | 58 |
| | |
| Chapitre III: Elaboration et caractérisations morphologique et électrochimique de couches minces de carbone amorphe azoté déposées sur silicium dopé ou intrinsèque | 60 |
| | |
| III.A. Caractérisation chimique et structurale de couches minces d'a-CN_x déposées sur Si dopé sans RF | 60 |
| III.A.1. Détermination du taux d'azote dans le matériau par XPS | 60 |
| III.A.2. Epaisseur en fonction du taux d'azote par SEM-FEG | 63 |
| III.A.3. Rugosité et morphologie en fonction du taux d'azote par AFM | 64 |
| | |
| III.B. Caractérisation électrochimique des couches minces d'a-CN_x déposées | 67 |
| | |
| III.B.1. Sur Si dopé « p » | 67 |
| III.B.1.a. Sans radiofréquence (RF) avec ou sans prétraitement électrochimique cathodique (PEC) | 67 |
| III.B.1.b. Avec RF avec et sans PEC | 78 |
| III.B.1.c. Résumé et conclusions | 82 |
| | |
| III.B.2. Sur Si dopé « n » | 84 |
| III.B.2.a. Sans RF avec et sans PEC | 84 |
| III.B.2.b. Avec RF avec et sans PEC | 88 |
| III.B.2.c. Résumé et conclusions | 93 |
| | |
| III.C. Caractérisation chimique et structurale de couches minces d'a-CN_x déposées sur Si intrinsèque | 94 |
| III.C.1. Détermination du taux d'azote dans le matériau par XPS | 94 |
| III.C.2. Epaisseur en fonction du taux d'azote par SEM-FEG | 95 |
| III.C.3. Rugosité et morphologie en fonction du taux d'azote par AFM | 95 |
| III.C.4. Conductivité électronique par la méthode 4 pointes | 97 |
| | |
| III.D. Caractérisation électrochimique de couches minces d'a-CN_x déposées sur Si intrinsèque avec RF avec ou sans prétraitement électrochimique cathodique | 98 |
| III.D.1. Voltampérométrie cyclique avant et après PEC | 98 |
| III.D.2. SIE avant et après PEC | 101 |
| III.D.3. PEC | 103 |
| III.D.4. Résumé et conclusions | 104 |

| | |
|--|-----|
| III.E. Conclusion générale | 105 |
| Références | 106 |
| Chapitre IV: Développement de stratégies de fonctionnalisation de surface des couches minces de carbone amorphe azoté par voie chimique | 107 |
| IV.A. Electroactivité des greffons avec bras espaceur en solution | 108 |
| IV.A.1. Etude par voltampérométrie cyclique | 108 |
| IV.A.2. Variation des densités de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage | 109 |
| IV.A.3. Variation des différences de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage | 110 |
| IV.B. Electroactivité des greffons avec bras espaceur immobilisés sur des électrodes d'a-CN_x | 111 |
| IV.B.1. Etude par voltampérométrie cyclique | 111 |
| IV.B.2. Variation des différences de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage | 112 |
| IV.B.3. Variation des densités de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage | 114 |
| IV.B.4. Etude par XPS | 116 |
| IV.C. Electroactivité des greffons sans bras espaceur immobilisés sur des électrodes d'a-CN_x | 117 |
| IV.C.1. Etude par voltampérométrie cyclique | 117 |
| IV.C.2. Variation des densités de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage | 118 |
| IV.C.3. Variation des différences de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage | 120 |
| IV.D. Discussion | 120 |
| IV.E. Conclusions | 122 |
| Références | 123 |
| Chapitre V: Tentatives d'élaborations de sondes mixtes AFM-électrochimiques | 124 |
| V.A. Choix de la stratégie à appliquer : la sonde de contact-AFM comme point de départ | 125 |
| V.B. Stratégie pointe contact / or / P-oPD | 126 |
| V.B.1. Optimisation de la dorure et tests électrochimiques | 126 |
| V.B.2. Passivation par électrodépôt de P-oPD : tests électrochimiques et par SEM-FEG | 127 |
| V.B.2.a. Electrodépôt de P-oPD | 127 |

| | |
|--|------------|
| V.B.2.b. Tests électrochimiques et par SEM-FEG de la passivation | 128 |
| V.B.2.c. Détermination de la porosité des films de P-OPD par électrochimie | 130 |
| V.C. Stratégie pointe contact / a-CN_x | 135 |
| V.C.1. Dépôt d'une couche mince d'a-CN _x et ses conséquences | 135 |
| V.C.2 Influence des paramètres de dépôt sur le stress compressif | 136 |
| V.C.3 Tentative de redressement des cantilevers courbés | 140 |
| V.D. Stratégie pointe tapping / a-CN_x : comportement électrique | 141 |
| V.D.1. Dépôt du revêtement d'a-CN _x et ses conséquences | 141 |
| V.D.2. Caractéristiques courant/tension obtenues | 142 |
| V.D.2.a. avec pointe et nez CS-AFM commerciaux sur Si dopé « p » | 142 |
| V.D.2.b. avec pointe AFM-tapping/a-CN _x et nez CS-AFM ± 1 µA sur Si dopé « p » | 146 |
| V.D.2.c. avec pointe AFM-tapping/a-CN _x et nez CS-AFM ± 1 µA sur Pt | 147 |
| V.D.2.d. avec pointe AFM-tapping/a-CN _x et nez CS-AFM ± 1 µA sur des films d'a-CN _x en fonction du taux d'azote dans le plasma | 148 |
| V.E. Conclusions | 150 |
| Références | 151 |
| Conclusion générale et perspectives | 153 |

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

A ce jour, les couches minces de carbone amorphe azoté (a-CN_x) continuent de susciter un intérêt remarquable et grandissant auprès de la communauté scientifique incluant naturellement les physiciens et les chimistes, mais aussi les biologistes, notamment en raison de leurs nombreux domaines d'applications envisageables. En effet, les films d'a-CN_x combinent plusieurs propriétés déterminantes, électriques, mécaniques, optiques ou encore électrochimiques.

En raison de l'intérêt majeur des couches minces d'a-CN_x vis-à-vis d'applications en électrochimie, comme par exemple l'électroanalyse, les traitements des effluents liquides (réduction des nitrates sur le côté cathodique, l'oxydation des polluants organiques sur le côté anodique) ou la détection des métaux lourds, la communauté des chercheurs en science des matériaux s'intéresse inévitablement aux études du comportement électrochimique de ces films, parmi lesquels plusieurs chercheurs du LISE.

Dans ce contexte, une première thèse a été réalisée dans ce laboratoire avec pour objectif l'élaboration et la caractérisation physico-chimique des a-CN_x. Dans ce travail, la préparation des films de carbone amorphe azoté avait été effectuée à l'aide d'un réacteur implanté au LPMC de l'Université J. Verne à Amiens. La mise en œuvre de ces couches minces d'a-CN_x en électrochimie a montré que celles obtenues directement à la sortie du bâti de dépôt n'offraient pas une réactivité électrochimique suffisante. Un procédé d'activation consistant en un pré-traitement électrochimique cathodique impliquant un dégagement d'hydrogène en solution aqueuse acide a été mis au point pour remédier à ce problème. L'effet de ce prétraitement avait été étudié à la fois par microscopie électrochimique à balayage (SECM), par spectroscopie d'impédance électrochimique et par analyses XPS. Il s'était avéré que les couches minces d'a-CN_x étudiées lors de ce travail contenaient de l'hydrogène en quantités non négligeables en raison d'une contamination par l'hydrogène du réacteur de dépôt et que la conductivité électronique et le comportement électrochimique de ces couches minces d'a-CN_x étaient très sensibles au contenu en hydrogène.

C'est dans la continuité de ce premier travail que s'inscrit cette seconde thèse de doctorat réalisée au sein du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques à l'aide cette fois d'un réacteur de dépôt lui appartenant et dédié exclusivement au dépôt de couches minces d'a-CN_x à partir d'un mélange gazeux Ar/N₂. De surcroît, celui-ci fonctionne avec une cible

unique et un sas permettant d'éviter l'ouverture fréquente de la chambre de dépôt, et ainsi les risques de contamination par d'autres éléments chimiques.

Nous nous sommes proposés au cours de cette thèse d'orienter nos recherches suivant trois axes :

- Elaborer des nouvelles couches minces d'a-CN_x et étudier leur réactivité électrochimique et leur comportement électrique tout en comparant nos résultats avec les résultats obtenus auparavant.

- Développer une stratégie de fonctionnalisation de surface consistant à greffer des molécules organométalliques électroactives sur des couches minces d'a-CN_x afin d'ouvrir la voie à d'autres applications possibles de ce matériau innovant en bénéficiant de ses nombreuses autres propriétés.

- Définir les conditions de dépôt de couches minces d'a-CN_x adaptées à l'élaboration des pointes hybrides AFM-électrochimiques permettant ultérieurement des études simultanées de la réactivité électrochimique locale et de la conductivité électrique locale de différents matériaux, dont les a-CN_x eux-mêmes.

Ce mémoire se présente sous forme de cinq chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique synthétique sur les couches minces d'a-CN_x. Nous insisterons sur la composition et la structure des matériaux carbonés et carbonés azotés, ainsi que sur les différents procédés de synthèse des a-CN_x en nous focalisant tout particulièrement sur la méthode de dépôt en phase vapeur (PVD) qui est le procédé de synthèse utilisé ici. Nous décrirons les principales propriétés physiques, mécaniques, électriques et électrochimiques déjà connues des a-CN_x. Nous mentionnerons également quelques études récentes effectuées au LISE par CS-AFM et relatives au comportement électrique local de films d'a-CN_x hydrogénés. Nous constaterons au passage la rareté, voire l'absence, de publications traitant de l'un ou l'autre de nos trois axes de recherche.

Le deuxième chapitre présente dans un premier temps le réacteur de dépôt sous vide qui a été utilisé pour la synthèse des couches minces d'a-CN_x ainsi que les différentes techniques de caractérisation morphologique, chimique et électrochimique des couches minces d'a-CN_x étudiées dans ce travail. Dans un deuxième temps, ce chapitre expose les différents modes opératoires de synthèse des couches minces d'a-CN_x, de synthèse chimique de greffons électroactifs, de préparation d'électrodes de travail à base d'a-CN_x et d'élaboration de sondes mixtes AFM/électrochimiques.

Le troisième chapitre explore les résultats issus des caractérisations chimique et structurale des films d'a-CN_x déposés sur différents types de silicium (silicium dopé ou intrinsèque). Cette partie a été suivie d'une étude approfondie et systématique de la réactivité électrochimique de nos films en fonction de plusieurs paramètres, à savoir les conditions de dépôt, le taux d'azote atomique dans le film, le procédé d'activation électrochimique et la polarisation radiofréquence appliquée à l'échantillon pendant le dépôt .

Le quatrième chapitre exposera la mise en œuvre d'une stratégie de fonctionnalisation de surface des couches minces de carbone amorphe azoté par voie chimique. On détaillera la réponse électrochimique des greffons d'abord libres en solution, puis après immobilisation sur des électrodes d'a-CN_x présentant différents contenus en azote dans le but de déterminer l'influence du contenu en azote atomique sur le nombre de groupements amine de surface. Le greffage de ces molécules a été confirmé par une étude XPS.

Le dernier chapitre de ce mémoire relate nos tentatives d'élaboration de sondes hybrides AFM-électrochimiques. Dans une étude préliminaire, l'élaboration de sondes mixtes à partir de sondes AFM-contact dorées ont permis d'explorer quelques aspects pratiques comme notamment la passivation adéquate de la sonde obtenue. Dans une seconde étape, différents dépôts de couches minces d'a-CN_x ont été effectués sur des sondes AFM-contact. Ils montrent que ces films appliquent des contraintes mécaniques sur les cantilevers de ce genre de sondes. Pour remédier à ce problème, nous avons choisi de travailler avec des sondes AFM-Tapping possédant des cantilevers plus raides permettant de contrer les contraintes mécaniques appliquées par le film d'a-CN_x. Les sondes obtenues ont été testées pour l'étude du comportement électrique local à l'échelle nanométrique de plusieurs types d'échantillons (Si/SiO₂, Pt et CN_x) via la collecte de caractéristiques courant-tension.

*Chapitre I : Introduction bibliographique
sur les couches minces
de nitrure de carbone amorphe ($a\text{-CN}_x$)*

Chapitre I : Introduction bibliographique sur les couches minces de nitrure de carbone amorphe (a-CN_x)

I.A. Composition et structure des matériaux carbonés et carbonés azotés

I.A.1. Les formes allotropiques du carbone à l'état solide

L'atome de carbone, premier élément de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev, se différencie des autres éléments de ce groupe (Si, Ge...) par ses variétés allotropiques. Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$. Pour former une liaison chimique, les électrons des couches supérieures (2s et 2p) de l'atome de carbone se répartissent sur des orbitales hybrides, appelées « sp » résultant de la combinaison d'orbitales atomiques 2s et 2p. La réorganisation des orbitales est l'hybridation. L'atome de carbone tétravalent peut alors adopter 3 configurations de liaison différentes:

- La configuration sp^3 , où l'atome est dit « tétravalent ». Ses 4 électrons de valence établissent une liaison σ forte avec un atome voisin.
- La configuration sp^2 où l'atome est « trivalent ». Un des 4 électrons de valence établit une liaison π plus faible avec une orbitale atomique p d'un atome de carbone voisin.
- La configuration sp^1 où l'atome est « divalent », car seulement deux électrons de valence participent à des liaisons fortes σ .

I.A.1.a Formes cristallines

Les différentes hybridations du carbone sont à l'origine des différentes formes allotropiques du carbone, à savoir le diamant, le graphite et les carbynes. Le graphite et le diamant (Figure I-1) sont les deux principales phases cristallines du carbone.

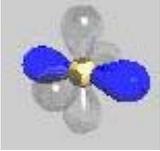
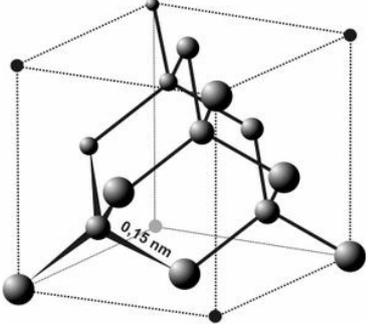
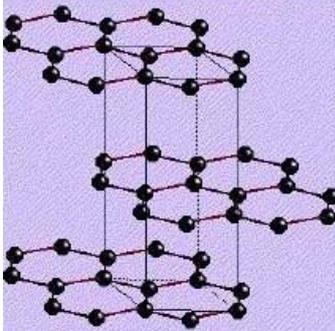
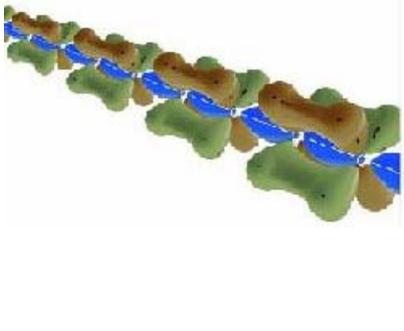
| sp^3 | Sp^2 | Sp^1 |
|---|---|---|
|  |  |  |
| Diamant | Graphite | Carbyne |
|  |  |  |

Figure I-1 : Schéma des différentes hybridations du carbone et types de carbone associés.

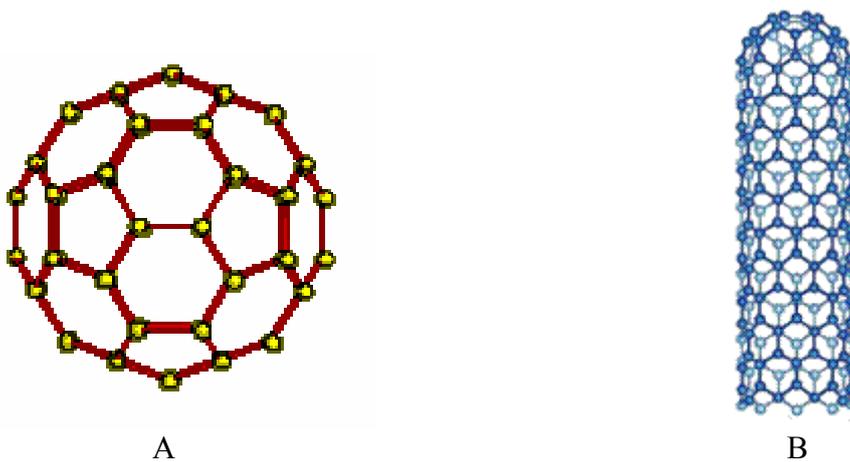


Figure I-2 : Structure atomique, A) du fullerène C60 (« ballon de football ») et B) d'un nanotube de carbone.

- Le carbone d'hybridation sp^3 conduit à la structure du diamant qui est métastable à pression et température ambiantes. Le diamant, tout en conservant ses liaisons covalentes tétraédriques et sa densité, cristallise dans les systèmes cubiques et hexagonaux [1].

- Le graphite est la forme stable du carbone à pression et température ambiantes. Le graphite parfait ne contient que des atomes de carbone hybridés sp^2 dont l'organisation la plus courante est la structure hexagonale, bien qu'il existe également une forme rhomboédrique. La liaison entre plans est de type « Van Der Waals » [2].

Néanmoins certaines formes de carbone, découvertes plus récemment, sont intermédiaires, et combinent les hybridations sp^3 et sp^2 . Il s'agit des fullerènes (exemple : C₆₀) [3] et des nanotubes de carbone [4] (Figure I-2).

Parmi les formes ordonnées du carbone, on peut distinguer le graphène, qui se présente sous forme des feuillets bidimensionnels. Il est composé d'atomes arrangés selon un motif hexagonal. Il est doté de liaisons chimiques stables qui lui confèrent une forte résistance. Ce matériau a été découvert par André Geim et Konstantin Nososelov [5-6]. Il a fait l'objet du prix Nobel de physique 2010 pour ses propriétés de conduction de l'électricité, son extrême densité, et sa transparence, qui laissent présager de nombreuses applications industrielles : nouvelle génération de composants et de capteurs électroniques, écrans tactiles transparents, panneaux solaires, stockage de l'hydrogène.

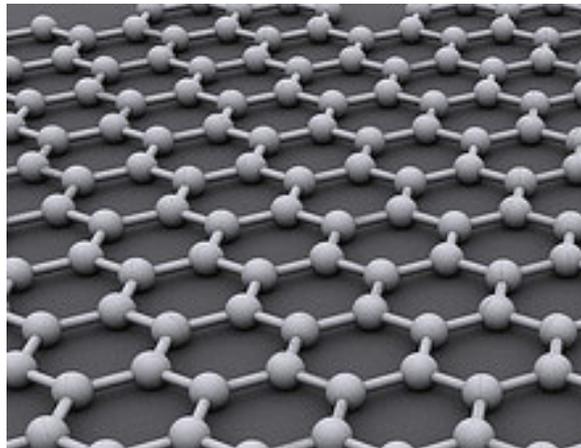


Figure I-3 : Structure idéale du cristal de graphène composée d'un motif hexagonal répétitif à l'infini.

I.A.1.b Formes amorphes

Les carbones amorphes correspondent à une hybridation au hasard d'atomes de carbone entre eux. 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 .

On peut distinguer deux grandes familles de carbone amorphe, selon qu'ils contiennent de l'hydrogène ou non, et selon la proportion d'hybridation sp^3 :

➤ Les carbones amorphes notés a-C composés essentiellement d'atomes de carbone en configuration sp^2 obtenus par vaporisation ou par pulvérisation cathodique d'une cible de graphite. Leur structure type graphitique est fortement désordonnée [7]. Les carbones amorphes notés ta-C sont quant à eux formés majoritairement de carbone en configuration sp^3 . Le modèle de Kakinoki présenté dans la Figure I-4 présente des îlots de carbone sp^2 et sp^3 pour la famille des carbones amorphes.

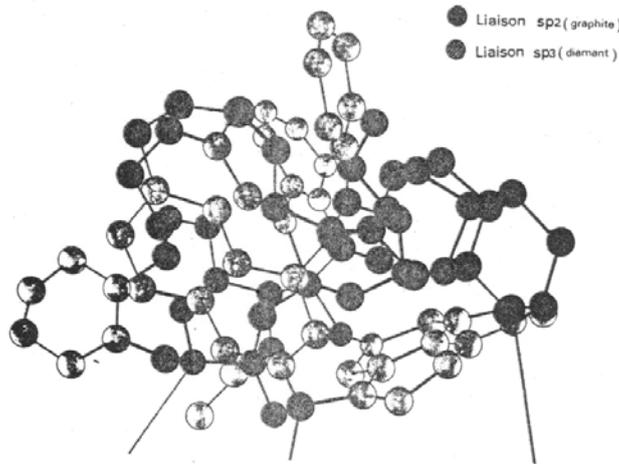


Figure I-4 : Modèle de Kakinoki [8].

➤ Les carbones amorphes hydrogénés notés a-C : H (a pour amorphe) composés essentiellement d'atomes de carbone en configuration sp^2 , ou ta-C : H (ta pour tétraédrique amorphe) organisés majoritairement suivant des liaisons sp^3 .

Dans le matériau amorphe hydrogéné, les atomes de carbone ont la possibilité de se lier entre eux aussi bien en hybridation sp^2 qu'en hybridation sp^3 . Le modèle de Robertson présenté dans la Figure I-5 montre la liaison de carbones sp^2 et sp^3 pour la famille des carbones amorphes hydrogénés.

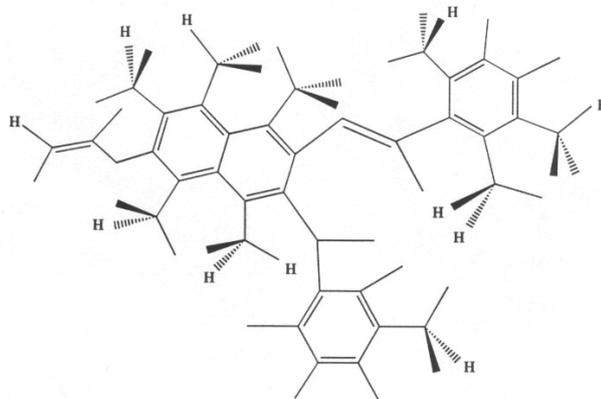


Figure. I-5 Modèle de Robertson [9].

Un pseudo-diagramme de phases ternaire (Figure I-6), proposé en premier par Jacob et Moller [10], puis repris et développé par Robertson, permet de classer les compositions des différentes formes d'alliages d'a-C : H. On peut observer en particulier que les a-C : H les plus hydrogénés ont des compositions proches de certains polymères, ce qui justifie parfois leur appellation de « Polymer-Like Carbon ».

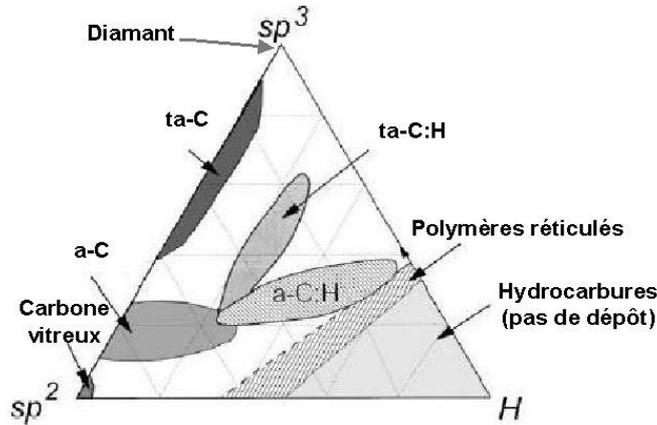


Figure I-6 : Diagramme ternaire proposé par Robertson [11].

Il faut aussi noter que les propriétés physiques (électriques, optiques,...) et mécaniques (dureté, élasticité, contraintes) des a-C sont directement liées au rapport sp^3/sp^2 et à la présence d'éventuels éléments d'addition tels que l'hydrogène (cas des a-C : H), dont la concentration peut varier de moins de 10 % à 50 % atomique [12-13]. Il est à noter que le rapport sp^3/sp^2 est fortement dépendant du taux d'hydrogène contenu dans la couche.

I.A.2. Les couches minces de carbone amorphe azoté (a-CN_x)

I.A.2.a Les liaisons de l'azote dans le carbone azoté

L'atome d'azote dispose de 5 électrons dans sa couche de valence. Il possède donc un électron supplémentaire par rapport au carbone. L'atome d'azote peut établir différents types de liaisons chimiques dans la structure du carbone azoté (Figure I-7). Dans le cas de la configuration sp^3 de l'azote (amine tertiaire), celui-ci forme trois liaisons σ et possède un doublet libre (Figure I-7a). Dans la configuration de l'ammonium, l'azote engage quatre électrons dans des liaisons σ et un électron reste disponible pour le dopage (Figure I-7b) [14]. 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 entre deux atomes de carbone et permet au carbone de s'associer avec un autre carbone d'une couche adjacente (Figure I-7c). L'azote peut aussi

substituer un carbone dans un benzène et induire un dopage avec l'électron qui reste célibataire (Figure I-7d) ou même former une configuration pyridine (Figure I-7e). L'azote a également la capacité de se placer dans une structure similaire à celle du pyrrole (Figure I-7f). Ainsi, dans la Figure I-7g, 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 (Figure I-7h).

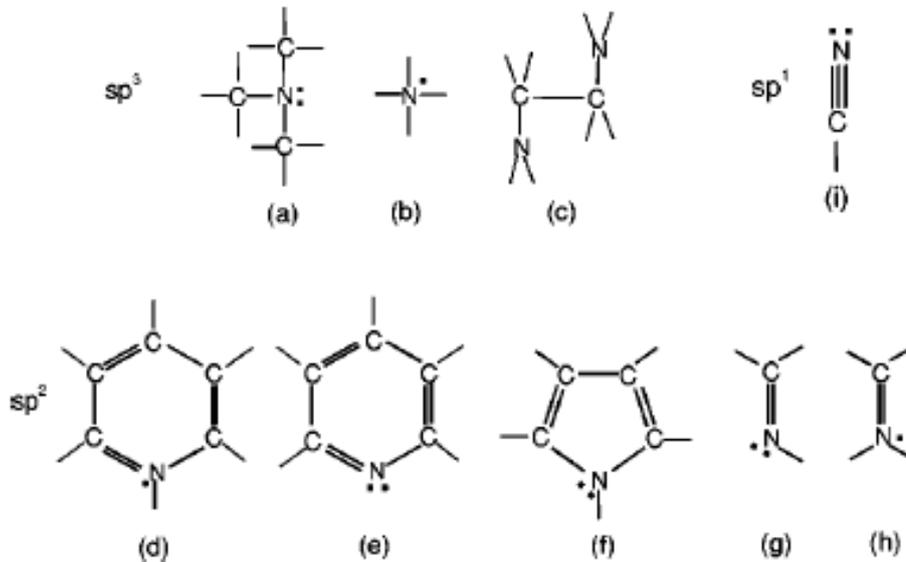


Figure I-7 : Les principaux types de liaison de l'azote dans le carbone azoté.

I.A.2.b Structures amorphes du carbone azoté

Il existe quatre types de carbone amorphe azoté [15]. La Figure I-8 montre les diagrammes ternaires des différents types de couches en fonction de la proportion de sites sp^3 et du contenu en azote.

a-CN : ce carbone amorphe azoté est essentiellement formé de liaisons sp^2 . Il est synthétisé par pulvérisation directe, pulvérisation radio-fréquence, pulvérisation magnétron [16] 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 pulsé [17].

a-CHN : le carbone amorphe azoté hydrogéné est habituellement élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma [18].

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)

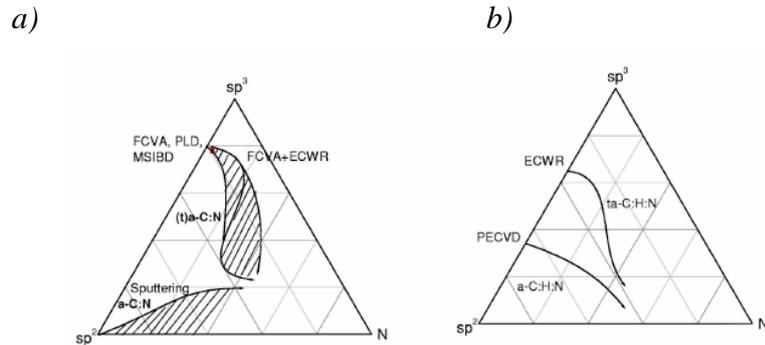


Figure I-8 : Diagramme ternaire du carbone amorphe azoté sans hydrogène (a), ou avec hydrogène (b).

I.A.2.c Structures cristallines du carbone azoté

Les premières tentatives de synthèse des films de nitrure de carbone remontent à 1979 par Cuomo et al [19]. 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 Cohen [20] sur l'existence de la phase cristalline β - C_3N_4 qui posséderait selon eux 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 variétés de structure rhomboédrique de type graphite [21-22]. En plus, d'autres composés et structures du nitrure de carbone peuvent exister : les formes monoclinique et triclinique de CN [23], β - C_5N de type graphite [24], C_4N_2 cubique ou monoclinique et les nanotubes de C_3N_4 graphitique [25].

I.A.2.d. Rappels sur les semi-conducteurs

Compte tenu de sa structure électronique et de ses différents modes d'hybridation avec le carbone, l'azote atomique se trouve en position de donneur dans les matériaux carbonés azotés. Cela 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.

Les couches minces de carbone amorphe azoté (a-CN_x) sont ainsi considérées comme des matériaux semi-conducteurs en raison de leur comportement électrique qui sera présenté ultérieurement dans ce chapitre. On va rappeler ici quelques généralités sur les semi-conducteurs ainsi que les différents types de dopage pour ce genre de matériau.

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité, intermédiaire entre celles des isolants et des conducteurs, varie sur plusieurs ordres de grandeur sous l'effet de la température et de la présence des dopants. Les propriétés d'un semi-conducteur sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le matériau. Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, « un gap », que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure (par exemple, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt.

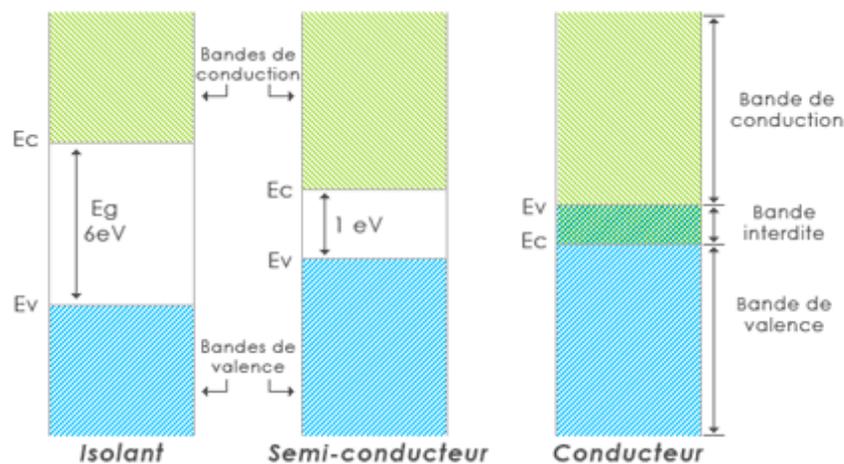


Figure I-9. Schéma représentatif des bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs.

Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. Celle-ci peut être considérée de façon tout à fait équivalente en termes de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous p . Il existe donc deux types de dopage :

- le dopage de **type n**, qui consiste à produire un excès d'électrons
- le dopage de **type p**, qui consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés.

La valeur E_f s'appelle Énergie de Fermi. C'est l'énergie maximale des états occupés par les électrons à la température du zéro absolu. Sa valeur dépend du nombre d'électrons de valence et de la densité d'états accessibles. Elle est donc caractéristique du matériau. Dans les semi-conducteurs, le niveau correspondant à cette énergie (le niveau de Fermi) se trouve dans le gap. Cela a pour conséquence qu'à 0 Kelvin, la bande de valence est pleine tandis que la bande de conduction est vide. Lorsque la température augmente, certains électrons sont capables de dépasser le niveau de Fermi et donc d'atteindre la bande de conduction.

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs (électrons ou trous).

I.B. Méthodes d'élaboration des couches minces de carbone azoté

Plusieurs méthodes ont été développées pour synthétiser des films de carbone azoté. Les méthodes d'élaboration de ces couches minces sont essentiellement des techniques de dépôts sous vide, permettant la génération d'une vapeur à base de carbone.

Ces techniques de dépôt peuvent se classer en deux grandes familles :

- Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition)
- Les dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma, PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

I.B.1. Dépôts de type PECVD

Le procédé par voie chimique assistée par plasma (PECVD aussi appelé Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition, ou PACVD), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de la dissociation de précurseurs gazeux (hydrocarbures gazeux) assistée par une décharge électrique. Ces décharges électriques peuvent être de différents types :

- soit des « plasmas thermiques », tels que les arcs électriques à pression atmosphérique,

- soit des «plasmas froids», tels que les décharges entretenues (alternatives) à basse pression : décharges basse fréquence, radio-fréquence (RF) [26-28] ou micro-onde (MW) [29-30].

Divers travaux ont été menés sur des dépôts de carbone azoté réalisés au moyen du mode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par 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 la réalisation 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 résulte du fait que ces procédés peuvent être mis en œuvre dans de très nombreux types de réacteurs plasma.

I.B.2. Dépôts de type PVD

La pulvérisation réactive s'est avérée capable de fabriquer des films a-CN_x en améliorant quelques-unes de ses propriétés. Tong *et al.* ont prouvé que de tels films pourraient avoir des surfaces extrêmement lisses [31] et Yeh *et al.* ont mis en évidence une réduction importante du coefficient de frottement comparé aux couches minces a-CH [32]. 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 continue [33], en polarisation RF à 13,56 MHz [34] ou en polarisation pulsée [35].

ii. Dépôt par pulvérisation réactive. Alors que la pulvérisation directe d'une cible de carbone permet d'obtenir des films 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_x à partir d'un mélange argon / azote [36] ou des films de carbone amorphe hydrogéné dopé à l'azote (a-CN_xH_y) par pulvérisation d'une cible de carbone pur à partir d'un mélange méthane / argon / azote [37] ou des films de carbone hydrogéné à partir d'un mélange argon / hydrogène [38].

Dans les années 60, la micro-électronique a été très demandeuse de procédés sous vide, d'une part pour des raisons de pureté des matériaux, et d'autre part pour le contrôle précis des compositions et propriétés des couches minces de dépôts. Les recherches pour diversifier les techniques de dépôt de couches minces sous vide ont conduit au développement des techniques de pulvérisation cathodique vers la fin des années 60, et finalement du procédé magnétron à partir de 1973 [39-41].

Les différentes techniques PVD sont :

- Les techniques dites « par faisceau d'ions »
- Les techniques dites « d'évaporation » par arc électrique (Cathodic Arc)
- Les techniques d'ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition)
- Les techniques de pulvérisation cathodique (Sputtering).

Cette technique, qui est celle utilisée dans notre travail, utilise le bombardement ionique de la cible pour pulvériser le matériau à déposer. Les ions sont généralement produits par un plasma d'argon créé dans l'enceinte, entre les parois liées à la masse et la cible portée à un potentiel négatif. Ce plasma permet non seulement de pulvériser la cible lorsque la tension appliquée est suffisamment grande, mais également de décaper une surface, que ce soit celle de la cible (augmentation de sa pureté) ou celle des substrats à revêtir (pour un meilleur accrochage de la couche par élimination des couches de contamination superficielle). Différents types de décharges peuvent être utilisées : continues (DC) ou alternatives (le plus souvent à haute fréquence RF (13,56 MHz)).

I.B.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 avec de l'azote à des énergies supérieures à 1 keV [42].

- 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 100 eV [43].

- Evaporation du carbone par un faisceau d'électrons accompagné par un bombardement du substrat avec de l'azote [44].

- 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 [45-46].

I.B.4. Dépôt par photo-ablation laser (PLD or pulsed laser deposition)

La méthode de dépôt par photo-ablation 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 [47-48].

I.C. Propriétés des a-CN_x

Les couches minces de carbones amorphes azotés constituent une vaste famille de matériaux dont les propriétés sont très diverses. Dans cette partie, on présentera l'état de l'art sur les propriétés les plus connues de ces matériaux, à savoir leurs comportements électrique, mécanique, optique et électrochimique.

Les propriétés physiques et chimiques de la surface de ces matériaux conditionnent évidemment beaucoup les domaines d'applications envisagés dans les travaux de recherche récents (revêtement anti-corrosion, fonctionnalisation de surface, matériaux d'électrode, etc.) auxquels ces matériaux peuvent être destinés.

I.C.1. Comportement électrique

Les études théoriques suggèrent que toutes les couches minces de carbone amorphe sont des semi-conducteurs avec un gap compris entre 1 et 4 eV. Leur nature n ou p est encore

discutée selon les auteurs [49]. Leurs propriétés électriques sont cependant étroitement liées aux conditions de dépôts avec des résistivités allant de 10² à 10¹⁶ Ω.cm [50].

Dans notre laboratoire, le comportement électrique de ces surfaces a été étudié en utilisant le mode Current-Sensing de l'AFM (CS-AFM). Les échantillons utilisés lors de ce travail ont été élaborés dans le laboratoire LPCM d'Amiens [51]. Les courbes I-V enregistrées sur une gamme de bias allant de -10 V à + 10 V à l'aide d'un dispositif entièrement commercial (pointes et nez CS-AFM ± 10 nA commerciaux) présentent des allures très sinueuses et symétriques (voir Figure I-10). Une saturation de la gamme des courants accessibles n'est observée que pour les échantillons contenant un très faible taux d'azote (environ 3 %). Cette étude a montré que plus le taux d'azote augmente dans le film d'a-CN_x, plus le courant mesuré diminue dans la même gamme de potentiel explorée. Par ailleurs, la cartographie de la conductivité de ces échantillons obtenue également en mode CS-AFM a permis d'identifier le caractère inhomogène à l'échelle nanométrique de cette propriété à la surface de ces films. Il faut cependant considérer ces résultats en prenant en compte la présence d'un contenu en hydrogène non négligeable dans la composition de ces couches minces qui a été mis en évidence à l'aide de l'exploitation de techniques nucléaires.

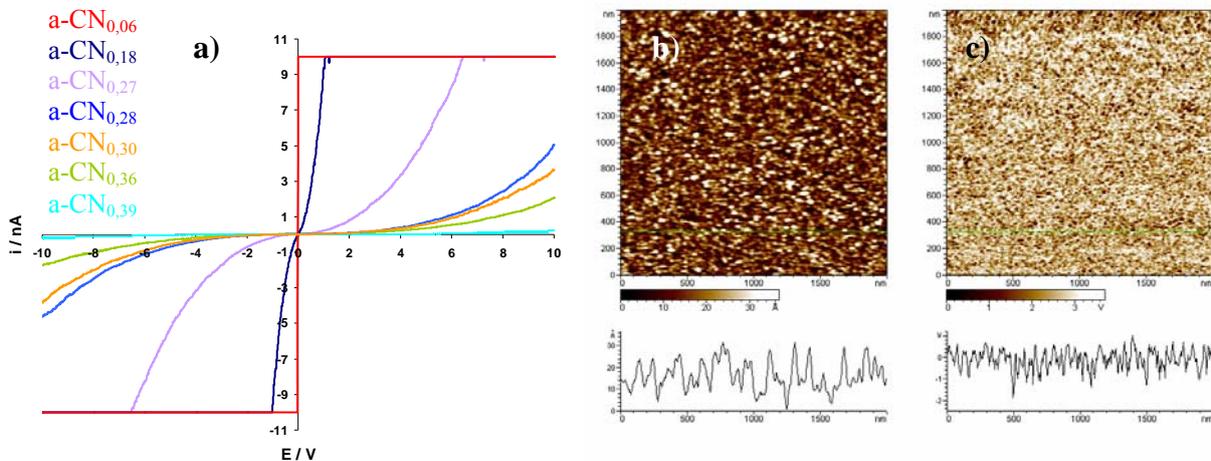


Figure I-10: a) Courbes courant-tension obtenues en mode CS-AFM sur une série de films de a-CN_x, et images b) de topographie, c) de conductivité de surface obtenues simultanément en mode CS-AFM sur l'échantillon a-CN_{0,18}. Bias = -0,5 V. Sur la Figure c), l'échelle en z doit être convertie en nA, sachant que 1 V = 1 nA.

Une étude préliminaire semblable a été réalisée dans les mêmes conditions sur d'autres échantillons élaborés cette fois-ci dans notre laboratoire sur différents substrats, à savoir le silicium, dopé ou intrinsèque, en faisant varier le taux d'azote dans le plasma lors de la phase de dépôt. Les courbes I-V enregistrées présentent des allures très perturbées et/ou une

saturation sur l'ensemble de la gamme de potentiel explorée, et ce quel que soit le contenu en azote des films étudiés. Cette étude a montré à nouveau que ces échantillons présentent une hétérogénéité de conductivité de surface qui dépend du taux d'azote dans le film. Ainsi, les couches minces déposées sur le silicium dopé paraissent plus conductrices que celles déposées sur le silicium intrinsèque.

I.C.2. Comportement mécanique

La dureté des films de carbone amorphe est liée à la proportion d'atomes de carbone hybridés sp³. Plus ce taux d'hybridation est fréquent, plus la dureté s'approche de celle du diamant. Un état de l'art effectué par Grill rapporte pour les carbones amorphes des duretés comprises entre 10 et 30 GPa, et un module d'élasticité 6 à 10 fois plus important [52]. Ces bonnes performances mécaniques coïncident souvent avec des contraintes internes élevées.

Il s'est avéré que les couches minces de carbone amorphe appliquent un stress interne sur la surface de l'échantillon sur lequel elles sont déposées. Dans la littérature, plusieurs études ont été faites pour expliquer l'origine de ce stress [53]. Benlahsen *et al.* ont élaboré des couches minces d'a-CN_x sur des substrats de Si (100) par pulvérisation cathodique radiofréquence. Ils ont montré que l'origine du stress compressif est la contamination de ces films par l'oxygène ou la vapeur d'eau après le dépôt.

Par ailleurs, Gilvarry *et al.* ont montré que l'incorporation de l'atome d'azote dans le film contribue à la diminution du stress et à la souplesse du matériau et permet d'améliorer l'adhérence au niveau de l'interface film-substrat [54].

Le groupe de Lemoine a déposé des couches minces de carbone amorphe (a-C) sur des pointes AFM. Les images MEB des pointes carbonées montrent que les cantilevers sont courbés. Ceci est expliqué par le stress intrinsèque appliqué par les films de carbone amorphe sur les cantilevers. Pour résoudre le problème de la courbure, ce groupe propose d'augmenter le taux d'hydrogène dans le film afin de relaxer les contraintes internes. [55].

I.C.3. Comportement électrochimique

Dans notre laboratoire, on développe les films minces de carbone amorphe azoté en vue de leur utilisation comme matériaux d'électrodes innovants et performants [56-59], en ciblant notamment des applications dans le domaine de l'électroanalyse et de l'environnement. En milieux aqueux, les premières études électrochimiques de ces matériaux a-CN_x ont révélé

de très faibles courants parasites, un domaine d'électroactivité beaucoup plus étendu que ceux offerts par les matériaux d'électrodes traditionnels ou de type BDD (Diamant Dopé Bore) [60-63], car supérieur à 3 V, ainsi qu'une réactivité électrochimique satisfaisante mais hétérogène et modulable. Ces matériaux a-CN_x permettent ainsi la réalisation et donc l'étude d'un grand nombre de réactions électrochimiques. Il est cependant évident à ce jour qu'un certain nombre de facteurs affectent la réactivité électrochimique des matériaux a-CN_x. On peut citer par exemple la méthode d'élaboration des a-CN_x et ses différents paramètres, l'identité et les propriétés chimiques des groupements fonctionnels de surface ainsi que la concentration volumique en éléments dopants ou encore la nature du substrat.

Des études antérieures réalisées à l'UPR 15 sur ces matériaux ont montré que leur réponse électrochimique en présence du couple redox ferri-ferrocyanure dépend fortement de la proportion d'azote qu'ils contiennent [56-64]. Ainsi, la constante standard de vitesse de transfert d'électron, k^0 , mesurée à partir de la différence de potentiel de pic ΔE_p prise entre les pics de réduction et d'oxydation de ce couple, atteint une valeur proche de $10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ et varie de surcroît en sens inverse de la conductivité électronique du matériau par rapport à la proportion en azote. Le comportement de films fins (~100 nm) de nitrure de carbone amorphe a-CN_x élaborés par pulvérisation cathodique d'une cible de graphite à l'aide d'un plasma argon/azote a été étudié [57]. Après avoir subi une activation électrochimique cathodique, ces électrodes a-CN_x apparaissent aussi performantes que le BDD, avec par exemple $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ (i.e. $k^0 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ [65]) pour le couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ alors que ΔE_p vaut 320 mV avant ce traitement. Une telle amélioration par activation électrochimique cathodique également démontrée pour des électrodes de BDD a été attribuée au rôle bénéfique des terminaisons de surface de type C-H [66-68]. Dernièrement, des électrodes de carbone sérigraphiées modifiées par des films fins de nitrure de carbone amorphe ont également montré un gain de réactivité électrochimique vis-à-vis du couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ [69]. On peut donc en déduire que la capacité des matériaux a-CN_x à permettre un transfert d'électron est très sensible aux traitements de surfaces tout comme celle du BDD.

L'origine de la réactivité de ces matériaux a-CN_x constitués d'un mélange d'hybridations sp^2 et sp^3 est souvent attribuée aux domaines sp^2 , comme par exemple les joints de grains dans le BDD qui constituent vraisemblablement les principaux chemins du courant en raison de la présence à ces endroits d'orbitales sp^2 résultant d'une surconcentration de bore.

Dernièrement, l'influence d'un pré-traitement électrochimique d'électrodes a-CN_x, où $0,06 < x < 0,39$, sur la vitesse de transfert d'électron du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a été plus

amplement étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique dans notre laboratoire [70]. Il a été observé que la résistance de transfert de charge présente une valeur maximale évidente pour un potentiel proche du potentiel de repos lorsque le potentiel appliqué est scanné depuis des valeurs positives vers des valeurs négatives. Pour un balayage inverse, cette même résistance est globalement invariable autour du potentiel de repos. Ces observations semblent indiquer qu'un pré-traitement électrochimique cathodique améliore sensiblement la réactivité de ces matériaux comme il le fait avec le BDD.

Par ailleurs, ces matériaux ont été proposés pour des applications dans les traitements des effluents liquides (réduction des nitrates sur le coté cathodique, l'oxydation des polluants organiques sur le coté anodique) ou la détection des métaux lourds par voltampérométrie à redissolution [71-74].

I.C.4. Comportement optique

Les matériaux carbonés amorphes présentent généralement des propriétés semi-conductrices. Les carbones hybridés sp^2 et sp^3 présentent des liaisons σ et σ^* espacées par un gap de l'ordre de 6 eV. Ce sont les liaisons π et π^* des sites sp^2 , localisées entre les états σ et σ^* , qui forment les limites du gap optique. La densité d'états électroniques et la taille du gap optique sont contrôlées au sens large par la structure du réseau sp^2 .

Dans la littérature, Cameron a étudié le comportement optique des films minces de carbone amorphe hydrogéné. Il a montré que le gap optique augmente de moins de 0,1 eV jusqu'à 1 eV quand le pourcentage d'hydrogène introduit dans le film augmente de 0 à 17 % [75]. Parallèlement à ce travail, il a réalisé la même étude sur les carbones azotés. Les résultats obtenus montrent que vraisemblablement l'incorporation d'azote joue un rôle mineur dans la formation du gap optique.

F. Alibart *et al.* montrent d'après leurs travaux qu'au contraire le taux d'azote influe sur les comportements optique et électronique des échantillons de carbone amorphe azoté. En effet, au-delà d'une concentration de 5% atomique d'azote dans le film, on obtient une forte diminution de la conductivité qui est corrélée à une augmentation de la valeur du gap optique [76].

I.C.5. Réactivité chimique de surface

Le greffage d'une monocouche moléculaire, éventuellement organique, sur la surface d'un semi-conducteur permet d'accrocher diverses fonctionnalités chimiques permettant

l'utilisation de ces dispositifs dans des domaines variés allant de la microélectronique, aux capteurs chimiques, biochimiques ou électrochimiques.

La fonctionnalisation des surfaces de carbone amorphe azoté n'a pas été effectuée dans la littérature à notre connaissance. Seuls quelques travaux ont été réalisés sur les couches minces de carbone amorphe a-C [77-78].

Vraisemblablement, aucun greffage n'a été fait sur les couches minces de carbone amorphe azoté a-CN_x. Un premier procédé de fonctionnalisation de surface de cette famille de matériau fera l'objet de mon travail de thèse. L'accrochage d'espèces chimiques ou biochimiques, voire biologiques sur ces monocouches fonctionnalisées pourrait constituer à l'avenir une stratégie compétitive pour l'élaboration de biocapteurs.

I.C.6. Résistance à la corrosion

Les couches minces de carbone amorphe sont envisagées en tant que revêtement anti-frottement et anti-usure grâce à leur faible coefficient de frottement et leur grande résistance à l'usure [79]. Certains auteurs rapportent également un certain effet protecteur de ces couches vis-à-vis de la corrosion [80-83]. Les caractéristiques anti-corrosion dépendent bien de la structure et de la teneur en hydrogène et donc du type de carbone amorphe. Un effet barrière nécessite une couche peu poreuse et peu conductrice. Kim *et al.* ont étudié les performances anti-corrosion de films de carbone amorphe (a-C). Leurs couches présentent une certaine perméabilité et une prise en eau, ce qui limite les applications purement anti-corrosion des couches minces de carbone amorphe en tant que revêtements protecteurs [84].

I.C.7. Autres applications

Ces matériaux ont été proposés aussi pour des applications dans le domaine de la catalyse [85-86], de la détection d'humidité [87], de l'élaboration des matériaux hybrides [88-89] ou de nouvelles jonctions p-n [49].

Références

[1] C. Kittel, Dunod (Ed.) Physique de l'état solide, (1983).

[2] M.L. Thève, Bulletin de la S.F.P., n°96 (3) (1994).

- [3] Y. Maruyama, T. Inabe, H. Ogata, H. Hoshi, N. Nakamura, Y. Mori, *J. Physica C: Superconductivity*, **185-189** (1991) 413.
- [4] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon*, **44** (2006) 1624.
- [5] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, **306** (2004) 666.
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature*, **438** (2005) 197.
- [7] J. Hauser, *J. Non-Cryst. Sol*, **23** (1977) 21.
- [8] J. Kakinoki, K. Katada, T. Hanawa, T. Ino, *Acta cryst.* **13** (1960) 171.
- [9] J. Robertson, *J. Non-Cryst. Sol*, **137-138** (1991) 825.
- [10] W. Jacob and W. Möller, *J. Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993) 1171.
- [11] J. Robertson, *J. Mater. Sci. Eng.*, **271** (2002) 1-153.
- [12] C. Godet, N.M. Conway, J.E. Bourre, K. Bouamra, A. Grosman, C. Ortega, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 4154.
- [13] S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand, P. Boher, *J. Appl. Phys. A*, **71** (2000) 433.
- [14] J. Robertson, C. A. Davis, *Diamond Relat. Mater.*, **4** (1995) 441.
- [15] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **67**, (2003) 155306.
- [16] M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, K. Zellama, M. Benlahsen, *Solid State Commun.*, **120** (2001) 337.
- [17] N. C. Yee, Q. Shi, W. Cai, D. A. Scherson, B. Miller, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4** (2001) 42.
- [18] C. Godet, N. M. J. Conway, J. E. Bouree, K. Bouamra, A. Grosman, C. Ortega, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 4154.
- [19] J.J. Cuomo, P.A. Leary, D. Yu, W. Reuter, M. Frisch, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** (1979) 299.
- [20] A.Y Liu, M.L. Cohen, *Science*, **245** (1989) 841.
- [21] D.M. Teter, R.J. Hernley, *Science*, **271** (1996) 53.
- [22] A.Y. Liu. *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 10362.
- [23] Y. Chen, L. Guo, F. Chen, E.G. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8** (1996) 685.
- [24] T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama, K. Hojou, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9** (1990) 1376.
- [25] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Solid State Commun.*, **102** (1997) 605.

- [26] G. Fedosenko, D. Korsec, J. Engemann, D. Lyebedyev, H.C. Scheer, *Thin Solid Films*, **406** (2002) 275.
- [27] W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi, Y. Koga, *Thin Solid Films*, **413** (2002) 104.
- [28] C. Meunier, E. Tomasella, S. Vives, S. Mikhailov, *Diamond Rel. Mater.*, **10** (2001) 1491.
- [29] M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil, K. Ramachandran, N. Venkatramani, *Surf. Coat. Technol.*, **182** (2004) 24.
- [30] M.C. Castex, E. Lefeuvre, J. Achard, A. Tardieu, C. Beuillé, H. Schneider, *Diamond Relat. Mater.*, **12** (2003) 1804.
- [31] C. J. Tong, J. M. Sivertsen, J. H. Judy, C. Chong. *J. Mater. Res.*, **5** (1990) 2490.
- [32] T. A. Yeh, C. L. Lin, M. Siverstsen, J. J. Judy. *J. Magn. Mater.*, **120** (1993) 314.
- [33] S. Zhang, X. L. Bui, Y. Fu, *Surf. Coat. Technol.*, **167** (2003) 137.
- [34] S. Chowdhury, M.T. Laugier, I. Z. Rahman, *Thin Solid Films*, **447** (2004) 174.
- [35] S. P. Bugaev, V. G. Podkovyrov, K. V. Oskomov, S. V. Smaykina, N. S. Sochugov, *Thin Solid Films*, **389** (2001) 16.
- [36] N. A. Sanchez, C. Rincon, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto, *Thin Solid Films*, **373** (2000) 247.
- [37] M. Guerino, M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, R. Verdonck, J. Libardi, *Diamond Relat. Mater*, **13** (2004) 316.
- [38] M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck, *J. Mat. Sci. Mat. In Microelectronics*, **12** (2001) 343.
- [39] A.P. Mousinho, M. Massi, J.M. Jaramillo, *Diamond Relat. Mater.*, **12** (2003) 1041.
- [40] N.A. Sánchez, C. Rincón, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto, *Thin Solid Films*, **373** (2000) 247.
- [41] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, *J. Appl. Phys.*, **79** (1996) 1416.
- [42] D. H. Lee, H. Lee, B. Park. *J. Mater. Res.*, **12** (1997) 2057.
- [43] 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.
- [44] K. Ogata, J. F. Diniz Chubaci, F. Fujimoto. *J. Appl. Phys.*, **76** (1994) 3791.
- [45] R.N. Tarrant, C.S. Montross, D.R. McKenzie, *Surf. Coat. Technol.*, **136** (2001) 188.
- [46] R.N. Tarrant, N. Fujisawa, M.W. Swain, N.L. James, D.R. McKenzie, J.C. Woodard, *Surf. Coat. Technol.*, **156** (2002) 143.
- [47] J. Bulir, M. Jelinek, V. Vorliceck, J. Zemek, V. Perina, *Thin Solid Films*, **292** (1997) 318.

- [48] X.A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, P. W. Chan, C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 2652.
- [49] J. C. Byers, P. Tamiasso-Martinhon, C. Deslouis, A. Pailleret, O. A. Semenikhin, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2010) 18474.
- [50] A. Grill, *Thin Solid Film*, **355-356** (1999) 189.
- [51] A. Pailleret, HDR, Univ. P. et M. Curie, Paris, 2009.
- [52] A. Grill, *Diamond Relat. Mater.*, **8** (1999) 428.
- [53] O. Durand-Drouhin, M. Benlahsen, *J. Appl. Phys.*, **131** (2004) 425.
- [54] J. Gilvarry, A.K.M.S. Chowdhury, M. Monclus, D.C. Cameron, P.J. McNally, T. Tuomi. *Surf. Coat. Technol.* **98** (1998) 985.
- [55] P. Lemoine, J.F. Zhao, A. Bell, P. Maguire, J. McLaughlin, *Diamond Relat. Mater.*, **10** (2001) 94.
- [56] H. Cachet, C. Deslouis, M. Chouiki, B. Saidani, N.M.J. Conway, C. Godet, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) 233.
- [57] A. Lagrini, C. Deslouis, H. Cachet, M. Benlahsen, S. Charvet, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 245.
- [58] H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Lagrini, V. Vivier, M. Benlahsen, S. Charvet, *Electrochem. Commun.*, **7** (2005) 496.
- [59] P. Tamiasso-Martinhon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 5752.
- [60] G.M. Swain, R. Ramesham, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 345.
- [61] F. Bouamrane, A. Tadjeddine, J.E. Butler, R. Tenne, C. Lévy-Clément, *J. Electroanal. Chem.*, **405** (1996) 95.
- [62] N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, R. Kalish, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 238.
- [63] I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D.A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electroanal. Chem.*, **473** (1999) 173.
- [64] G. Adamopoulos, C. Godet, C. Deslouis, H. Cachet, A. Lagrini, B. Saidani, *Diamond Relat. Mater.*, **12** (2003) 613.
- [65] M. Benlahsen, H. Cachet, S. Charvet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Lagrini, V. Vivier, *Electrochem. Commun.* **7** (2005) 496.
- [66] S. Ferro, A. De Battisti, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1641.
- [67] T. Kondo, K. Honda, D.A. Tryk, A. Fujishima, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 2739.
- [68] H.B. Suffredini, V.A. Pedrosa, L. Codognoto, S.A.S. Machado, R.C. Rocha-Filho, L.A. Avaca, *Electrochim. Acta*, **49** (2004) 4021.

- [69] F. Ghamouss, P.-Y. Tessier, A. Djouadi, M.-P. Besland, M. Boujtita, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 5053.
- [70] P. Tamiasso-Martinon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 5752.
- [71] K. Yoo, B. Miller, X. Shi, R. Kalish, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) 95.
- [72] N.W. Khun, E. Liu, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 2890.
- [73] L.X. Liu, E. Liu, *Surf. Coat. Technol.*, **198** (2005) 189.
- [74] A. Zeng, E. Liu, S. N. Tan, S. Zhang, J. Gao, *Electroanalysis*, **14** (2002), No. 18.
- [75] D. C. Cameron, *Surf. Coat. Technol.* **169-170** (2003) 245.
- [76] F. Alibart, O. Durand Drouhin, C. Debiemme-Chouvy, M. Benlahsen, *Solid State Commun.* **145** (2008) 392.
- [77] Ababou-Girard, H. Sabbah, B. Fabre, K. Zellama, F.Solal, C. Godet, *J. Phys. Chem. C*, **111** (2007) 3099.
- [78] B. Sun, P. E. Colavita, H. Kim, M. Lockett, M. S. Marcus, L. M. Smith, R. J. Hamers, *Langmuir*, **22** (2006) 9598.
- [79] S.J. Bull, *Diamond Relat. Mater.*, **4** (1995) 827.
- [80] J. Sui, W. Cai, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 1323.
- [81] J. Kaminski, J. Rudnicki, C. Nouveau, A. Savan, P. Beer, *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2005) 83.
- [82] B. Tomcik, S.C. Seng, B. Balakrisnan, J.Y. Lee, *Diamond Relat. Mater.*, **11** (2002) 1409.
- [83] N.W. Khun, E. Liu, *Thin Solid Films*, **517** (2009) 4762.
- [84] H.G. Kim, S.H. Ahn, J.G. Kim, S.J. Park, K.R. Lee, *Diamond Relat. Mater.*, **14** (2005) 35.
- [85] S.M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki, M.-A. Kakimoto, J.-I. Ozaki, S. Miyata, *J. Phys. Chem. C. Lett*, **113** (2009) 20148.
- [86] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nature Mater.*, **8** (2009) 76.
- [87] J.G. Lee, S.P. Lee, *Sens. Actuators, B*, **108** (2005) 450.
- [88] F. Garrélie, N. Benchikh, C. Donnet, R.Y. Fillit, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, A. Pailleret, *Appl. Phys. A – Mat. Sci. & Proc.*, **90** (2008) 211.
- [89] M. Jain, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 9777.

*Chapitre II : Techniques expérimentales
et modes opératoires*

Chapitre II : Techniques expérimentales et modes opératoires

II.A. Techniques expérimentales

Au cours de notre travail, nous avons déposé des couches minces de carbone amorphe azoté sur différents substrats en utilisant comme technique de dépôt la pulvérisation cathodique magnétron réactive (voir chapitre I), avec occasionnellement l'application de la polarisation radiofréquence sur l'échantillon. Le fonctionnement et l'utilisation de cette technique seront décrits plus en détails ci-après.

Après un rappel du principe général de fonctionnement du réacteur de dépôt, on décrira dans une première partie de ce chapitre les techniques de caractérisation structurale et chimique de surface des échantillons de carbone amorphe azoté. On a choisi comme techniques l'AFM (Atomic Force Microscopy en anglais ou microscopie à force atomique en français), la microscopie électronique à balayage avec canon à effet de champ (SEM/FEG) et la spectroscopie XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy). Les techniques de spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et IR (Infra-Rouge) utilisées pour la validation des étapes de greffage de sondes moléculaires redox seront également décrites. On exposera ensuite deux techniques électrochimiques : la voltampérométrie cyclique et la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), exploitées lors de l'étude du comportement électrochimique des couches a-CN_x modifiées par greffage ou non. Une seconde partie de ce chapitre est consacrée à la description des modes opératoires utilisés pour profiter pleinement de ces techniques dans la réalisation de notre travail. Elle inclut également la synthèse chimique des sondes moléculaires redox greffées sur a-CN_x.

II.A.1. Réacteur de dépôt

II.A.1.a. Principe général

La pulvérisation cathodique magnétron réactive en radiofréquence est une technique de dépôt de couches minces utilisée depuis les années cinquante. Elle est basée sur la collision binaire entre les ions d'un plasma et les atomes 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. La Figure ci-dessous présente le principe du réacteur de pulvérisation (sputtering) utilisé dans le présent travail.

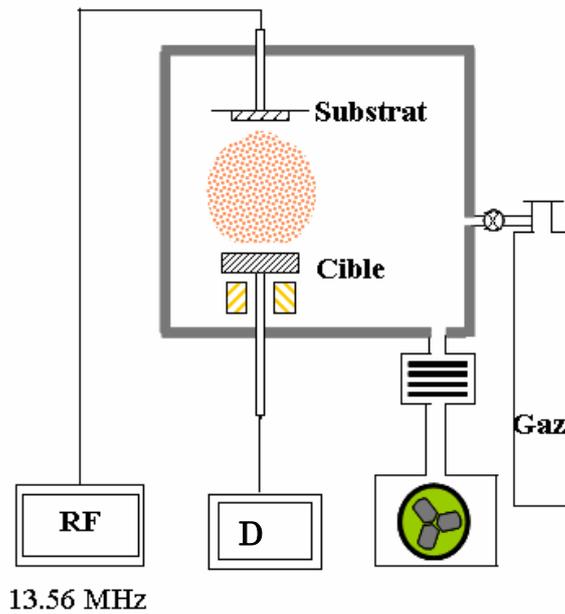


Figure II-1 : Principe du réacteur de dépôt.

II.A.1.b. 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 vitesse des électrons est suffisante et que le champ électrique est assez intense, il se produit entre les électrons énergétiques et les atomes du gaz des collisions réactives qui peuvent engendrer différentes situations. Si l'électron n'est pas très énergétique, la collision place l'atome (ou la molécule) de gaz 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 utilisée pour créer le plasma : un plasma d'azote pur (N_2) émet une lumière orange, un plasma d'oxygène émet une lumière jaune et un plasma d'argon émet 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 réactions mises en jeu dans ce cas est la dissociation. Il en existe différentes sortes :

A partir d'une molécule AB :

- $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$ Réaction de dissociation classique.
- $AB + e^- \rightarrow A + B^-$ Réaction de dissociation avec attachement.

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

- $AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$ Réaction de dissociation-ionisation.

Au cours de cette réaction, 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 ainsi préciser la première réaction d'ionisation simple qui générera le plasma d'argon utilisé dans notre travail:

- $Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$

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

II.A.1.c. Excitation continue et radiofréquence

Dans la pulvérisation cathodique, la cathode (cible de graphite vendue par Neyco dans notre cas) 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. Toute la chute de potentiel se fait au voisinage de la cathode (voir Figure II-2). Cette chute de potentiel 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 située juste au dessus de la cathode, dans laquelle il y a très peu de collisions, donc très peu d'excitations de molécules,

où par conséquent il n'y a pas 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, ce qui est le cas pour notre cible de graphite.

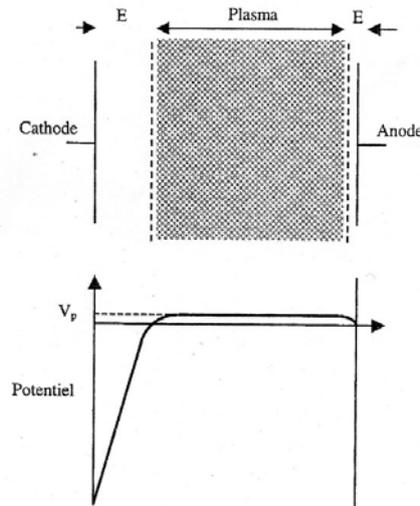


Figure II-2: Répartition du potentiel entre les électrodes ; E représente un espace sombre au voisinage des surfaces des électrodes et V_p représente le potentiel du plasma.

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. 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.

II.A.1.d. Cathode magnétron

Dans le cas des dépôts de CN_x réalisés dans notre laboratoire, 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. De plus, la trajectoire des électrons s'enroule autour des lignes du champ magnétique, et, par conséquent, augmente le libre parcours moyen des électrons, les rendant ainsi plus énergétiques. Ainsi, la densité du plasma est accrue par l'augmentation du nombre et de l'énergie 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. Ceci apparaît très clairement lors de l'examen d'une coupe de la cible à un stade avancé de son usure, montrant que la marque de l'érosion est de forme annulaire et donc très localisée.

II.A.1.e Appareillage

Le réacteur de dépôt utilisé dans ce travail est le modèle MP 300S de PLASSYS S.A. (France). Il dispose d'une enceinte en acier inoxydable, d'un générateur RF de 350 W et de 2 lignes de gaz (argon et azote) équipées de débitmètres massiques. L'introduction des substrats se fait *via* un sas, ce qui permet de maintenir constamment la chambre de dépôt sous vide (vide limite : $2 \cdot 10^{-8}$ Torr). Le porte-substrat n'est pas chauffé intentionnellement. La surface utile de dépôt est de 6 cm^2 , ce qui limite fortement la production simultanée de nombreux échantillons ou d'échantillons de grande taille. La distance cible/porte-échantillon est de 7 cm.



Figure II-3 : Photographie du bâti de dépôt.

II.A.2. AFM (Atomic Force Microscopy)

II.A.2.a. Principe général

Depuis son invention en 1986 par Binnig *et al.* [1], la microscopie à force atomique (AFM) ne cesse de se développer comme un outil de caractérisation et de modification de surfaces d'échantillons divers et variés avec une très haute résolution spatiale. L'AFM possède ainsi la capacité de cartographier la topographie de la surface de nombreux types d'échantillons avec une résolution nanométrique, voir atomique sous certaines conditions d'utilisation. Un des grands avantages de l'AFM est sa grande souplesse d'utilisation. En effet, l'AFM peut être utilisée aussi bien à l'air ou sous vide qu'en phase liquide [2]. Ce dernier avantage facilite son application à l'étude de matériaux fragiles tels que les molécules biologiques. Elle permet, entre autres, l'examen de matériaux biologiques dans des conditions semblables à celles *in vivo*, c'est-à-dire dans un environnement physiologique [3]. De ce fait, cette technique est aussi capable de visualiser et même de suivre l'évolution de certains processus chimiques ou électrochimiques (couplage EC-AFM) en temps réel.

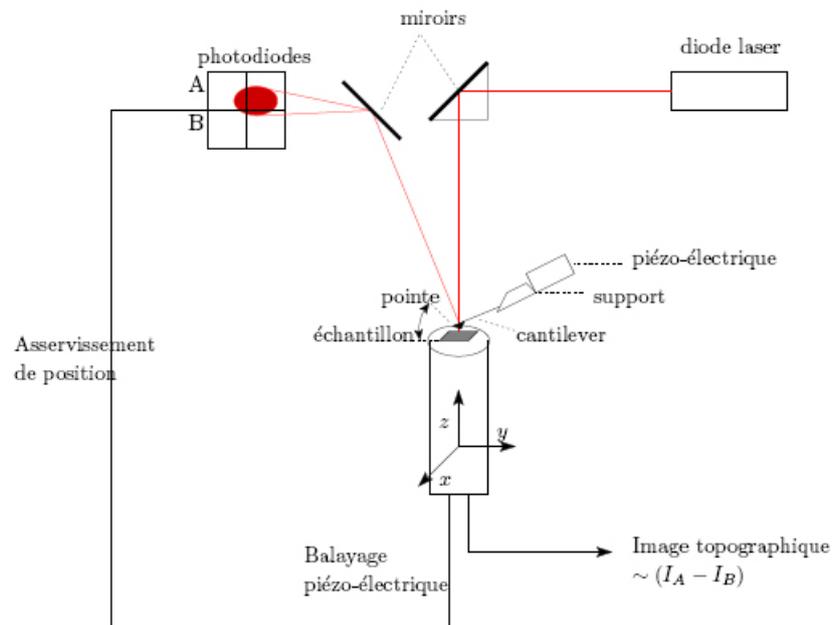


Figure II-4 : Schéma de principe de l'AFM.

Cette technique est basée sur l'interaction entre une sonde se comportant comme un capteur de force et la surface de l'échantillon. Sa mise au point a suivi celle du microscope à effet tunnel (STM) et ses performances relatives à l'imagerie de la topographie des surfaces sont très similaires à celles du STM. Toutefois, comme le vecteur de l'interaction

sonde/surface est non pas un courant tunnel mais une force d'interaction, l'AFM est capable de faire des images de surfaces isolantes, ce qui constitue un avantage important. L'AFM s'est alors imposée comme une microscopie à sonde locale capable de cartographier quasiment tous types d'échantillons pourvu que leur(s) rugosité/dimensions le permettent. Les composants essentiels de l'AFM sont schématisés sur la Figure II.4.

Une pointe de dimensions nanométriques (~10-20 nm pour son rayon de courbure typiquement) située à l'extrémité d'un microlevier souple (cantilever en anglais) caractérisé par sa constante de raideur k est approchée d'une surface grâce à un déplacement vertical (et donc perpendiculaire à l'échantillon). Les déplacements de la sonde AFM sont commandés par les déformations d'une céramique piézoélectrique sous l'effet de la tension qui lui est appliquée. Les déformations du microlevier (déflexion et friction) sont suivies en fonction de l'interaction pointe/surface par l'intermédiaire d'un faisceau laser réfléchi par la face arrière du microlevier vers une photodiode à quatre cadrans, qui convertit les déplacements de l'impact du faisceau laser réfléchi en signaux électriques. Ceux-ci sont traités par une électronique et une informatique de contrôle constituant ensemble le contrôleur. La répétition de ce processus pour différentes positions verticales ou dans une zone de balayage à la surface de l'échantillon aboutit respectivement à la construction d'une courbe force-distance ou à la construction d'une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Pour cela, le contrôleur gère une boucle de rétro-action (asservissement) permettant de maintenir constant le signal sur lequel l'asservissement est réalisé (déflexion en mode contact, amplitude en mode tapping).

Le principe de l'AFM est basé sur la détection des forces d'interactions qui s'exercent entre une pointe et un échantillon. Le microlevier peut être assimilé à un ressort dont la constante de raideur k est très faible ($k < 1$ N/m en mode contact) ce qui lui permet d'être très sensible aux faibles variations de forces d'interaction entre la sonde capteur de force et l'échantillon. De plus, comme la pointe est très fine (son rayon de courbure est d'une dizaine de nanomètres environ), elle est capable de sonder localement ces forces d'interaction qui peuvent être de différentes natures : forces de Van Der Waals, de capillarité (dans le cas de la présence d'un ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon à l'air), d'adhésion (formation des liaisons chimiques), magnétiques ou encore électrostatiques. Au contact de la surface, les forces de répulsions à courte portée dominant : 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, quelques nanomètres, ce sont les forces de Van Der Waals qui attirent la sonde sur la surface comme l'indique la Figure ci-dessous.

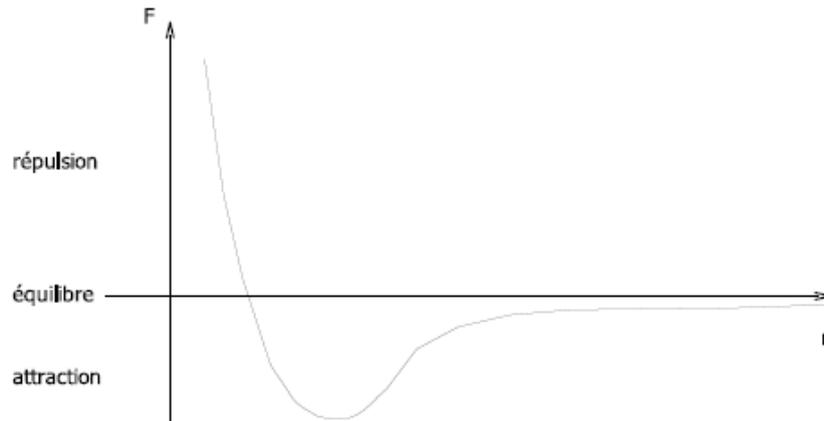


Figure II-5 : Force d'interaction inter-atomique en fonction de la distance entre deux atomes.

II.A.2.b. Les différents modes de fonctionnement de l'AFM

Il existe plusieurs modes de fonctionnement suivant la distance séparant la pointe de l'échantillon : le mode contact, le mode non-contact pour étudier les forces à plus longues distances, et le mode tapping où la sonde placée en situation d'oscillation vient au contact de la surface de l'échantillon de manière intermittente.

➤ **Mode contact**

Dans ce cas, un système d'asservissement permet de maintenir constante la force exercée sur le levier supportant la pointe au cours du balayage. Cette force est proportionnelle à la déflexion du levier qui est la grandeur mesurée. Le mode contact permet d'obtenir directement la topographie, c'est-à-dire le relief des surfaces. Le mode contact est simple à mettre en oeuvre et rapide, mais des forces de frottement importantes sont induites entre la pointe et la surface. Celles-ci risquent de dégrader un échantillon constitué de matière molle (comme par exemple la matière biologique), ce qui limite beaucoup l'utilisation de ce mode d'imagerie en biologie, ou bien la pointe AFM elle-même lorsque l'échantillon présente un caractère abrasif très prononcé.

➤ **Mode non-contact**

Dans ce mode de fonctionnement appartenant à la famille des modes oscillants, la pointe n'est pas en contact avec la surface : la force d'interaction entre la pointe et la surface

reste hors du régime répulsif à courte distance (d'où le nom de mode non-contact). Ce mode d'imagerie est essentiellement utilisé pour l'analyse de forces à longue portée du type force magnétique ou force électrostatique (et de ce fait, il a donné naissance aux modes oscillants électriques), mais il n'est pas utilisé en biologie.

➤ ***Mode Current-Sensing (CS-AFM)***

Ce mode de fonctionnement de l'AFM résulte du couplage du mode contact de l'AFM avec un dispositif de mesure électrique locale (voir partie II.A.2.d) rendu possible grâce à l'utilisation d'une pointe conductrice (voir partie II.A.2.c) [4]. Ce mode est destiné à la caractérisation électrique des surfaces conductrices à l'échelle nanométrique à l'air, sous atmosphère contrôlée, ou sous vide. Un bias est appliqué entre l'échantillon et la sonde AFM conductrice placée à la masse et le courant qui traverse le contact pointe/échantillon est enregistré pour chaque position de la pointe au cours du balayage de la surface. Le tracé de ce courant en fonction des coordonnées (x, y) de la pointe sur l'échantillon permet de construire une image de conductivité de surface de l'échantillon imagé.

➤ ***Mode AFM à sonde électrochimique***

Ce mode de fonctionnement repose sur l'idée de faire du capteur/applyateur de force qui constitue l'élément central de l'AFM une nano-sonde électrochimique pouvant jouer le rôle d'une sonde SECM de taille nanométrique. Cette nouvelle configuration a l'avantage de donner accès à l'étude souvent incontournable de corrélations topographie-réactivité électrochimique souvent très instructives avec une très haute résolution spatiale. Plus généralement, en s'appuyant sur des procédures élaborées d'imagerie simultanées ou successives dans différents modes de fonctionnement propres à l'AFM et/ou à la SECM, ce couplage AFM/sonde électrochimique permet une caractérisation non seulement électrochimique mais de surcroît mécanique ou électrique in-situ à l'échelle locale, se différenciant en cela de la SECM à haute résolution. Rappelons ici qu'en AFM, d'une part, le positionnement de la pointe AFM est assuré par des éléments piézoélectriques, et d'autre part, la coordonnée z de la sonde AFM est asservie sur la déflexion du cantilever (en mode contact). Cependant, l'élaboration d'une sonde mixte AFM-électrochimique de taille nanométrique constitue encore aujourd'hui un réel handicap au succès et au développement de

ce couplage. Néanmoins, différentes démarches de fabrication de telles sondes sont décrites dans la littérature, confirmant ainsi sa faisabilité (voir Figure II-6).

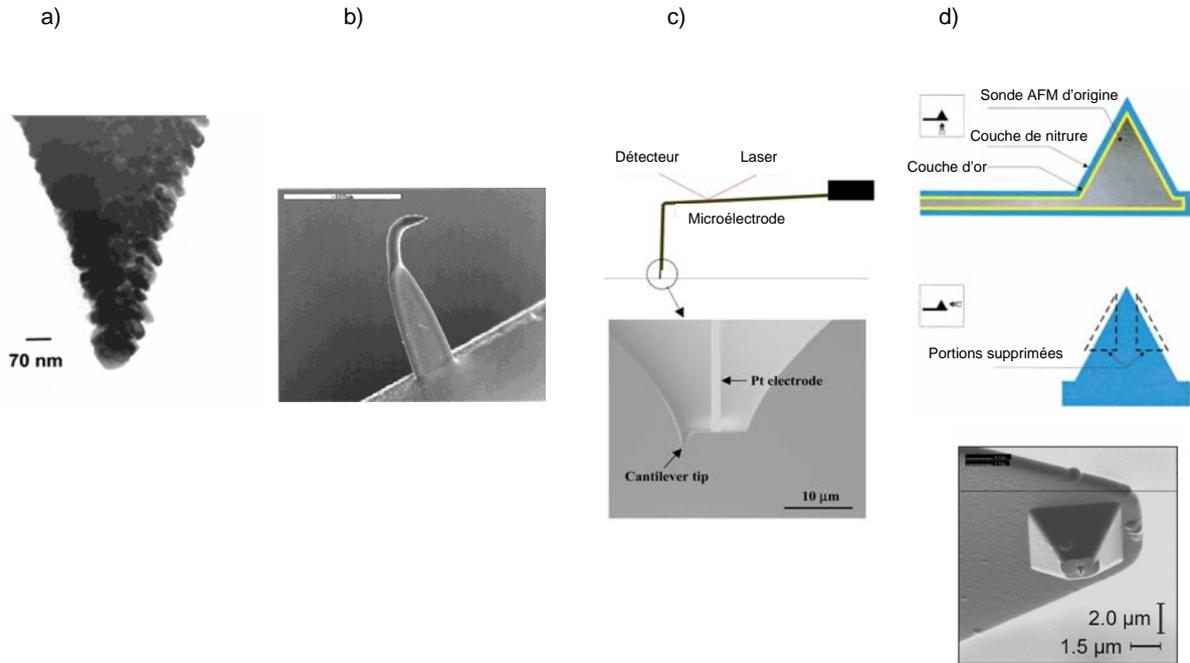


Figure II-6: Images MEB de sondes AFM mixtes pouvant fonctionner en tant que capteur/applicateur de force ainsi qu'en sonde électrochimique de taille sous-micrométrique à nanométrique. La mesure électrochimique se fait à l'apex de la pointe, tout comme la mesure de force (a, b) ou bien elle se fait sur une microélectrode située en retrait par rapport à l'apex de la sonde AFM (c,d). La stratégie d'élaboration repose sur l'utilisation d'un microfil métallique, par exemple en platine (b,c) ou bien sur la modification de sondes AFM commercialisées (a,d).

Afin d'être intégrables dans un AFM, des sondes électrochimiques permettant au couplage AFM-sonde électrochimique d'être productif et performant tout en fonctionnant de façon rigoureuse doivent en même temps conserver leur fonction de capteur/applicateur de forces au même titre que les systèmes pointe/cantilever utilisés en AFM classique. Le fonctionnement en configuration AFM doit donc toujours permettre de cartographier la topographie des substrats avec une résolution verticale nanométrique grâce à un asservissement de la coordonnée z de la position du cantilever sur sa déflexion, lui permettant ainsi de travailler à force constante. L'objectif est d'obtenir soit simultanément soit grâce à deux balayages successifs des cartographies topographiques et électrochimiques. La taille et la géométrie de la sonde sont évidemment primordiales puisqu'elles conditionnent cet aspect en même temps que la validité et la lisibilité des cartographies correspondantes.

A ce jour, une douzaine d'approches ont été développées pour élaborer des sondes pouvant à la fois remplir le rôle de capteur/applicateur de force et de nanosonde électrochimique. Nous nous limiterons dans la suite de ce paragraphe à l'introduction de

quatre méthodes qui sont celles ayant conduit à un nombre raisonnable de publications. Il faut noter que l'ensemble de ces stratégies (les douze ou les quatre) se divisent en deux groupes. En effet, on doit distinguer les sondes où la détection électrochimique se fait à l'apex de la pointe AFM de celles où elle se fait sur une partie de la sonde située en retrait de l'apex (voir Figure II-6). Dans les deux cas, ce sera bien sûr l'apex de la pointe qui assurera le contact pointe/échantillon au cours de l'obtention de l'image de topographie en mode contact (ou tapping) de l'AFM. Cette situation n'est cependant pas compatible avec une mesure électrochimique simultanée lorsque l'échantillon est conducteur et que la détection électrochimique est assurée par l'apex de la pointe. Dans ce cas, l'image de topographie et l'image électrochimique doivent être obtenues par le biais de deux balayages consécutifs, soit ligne par ligne (l'information topographique est acquise par exemple sur le balayage aller alors que l'information électrochimique est acquise sur le retour), soit à l'aide de deux images successives sur la même zone. Ce mode particulier s'est vu parfois attribuer l'appellation d'imagerie AFM/SECM en mode "lift". Celle-ci indique effectivement qu'après un premier balayage (d'une ligne ou d'une aire) destiné à acquérir l'image de topographie en mode contact de l'AFM, le contact pointe/échantillon est rompu et la pointe est relevée d'une distance connue. Un second balayage destiné à l'imagerie électrochimique est alors réalisé de façon à suivre à distance constante le profil topographique obtenu au cours du premier passage. Compte tenu de cette contrainte propre au cas où l'information électrochimique est recueillie à l'apex de la sonde, il est évident que la stratégie où la nano-sonde électrochimique est en retrait par rapport à l'apex est avantageuse car elle permet d'obtenir les images électrochimique et de topographie simultanément. Elle nécessite en revanche un usinage techniquement très exigeant et donc notablement plus coûteux.

➤ ***Mode contact intermittent ou « Tapping »***

En mode contact intermittent, le microlevier oscille à une fréquence fixée, légèrement inférieure à sa fréquence de résonance libre, et la pointe n'atteint le régime répulsif qu'en bout d'oscillation, où elle vient effleurer la surface. L'oscillation du microlevier est généralement excitée par la vibration d'un cristal piézoélectrique. Ce mode d'excitation, appelé mode acoustique, est disponible de manière standard sur les AFM commerciaux. Les forces normale et de frottement appliquées sur l'échantillon sont plus réduites qu'en mode contact : le temps de contact, très court, n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon. En

raison de ces forces réduites, c'est un mode très utilisé, en particulier pour la visualisation d'échantillons fragiles (mous) tels que les macromolécules biologiques.

II.A.2.c. Les différentes sondes AFM

Chaque mode de fonctionnement de l'AFM nécessite un type de sonde bien spécifique. Dans cette partie, nous allons détailler les caractéristiques des différents types de pointes adaptées aux modes décrits dans la partie précédente. On distingue quatre sortes de pointes : deux sortes de pointes isolantes utilisées en mode contact ou tapping selon leurs caractéristiques, et des pointes conductrices, métallisées ou revêtues de BDD, utilisées en CS-AFM.

➤ *Pointes contact*

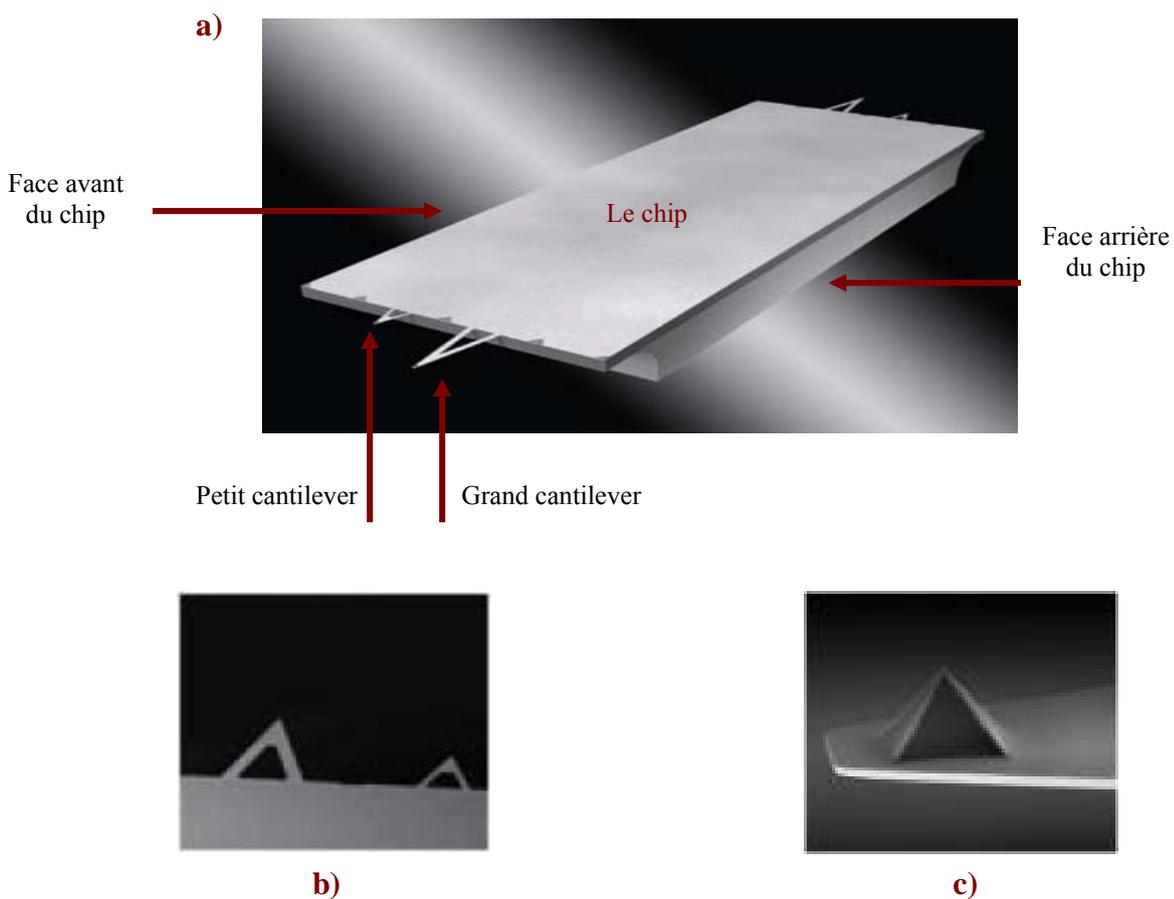


Figure II-7. a : Images MEB de la sonde AFM-mode contact (face avant et face arrière du chip)

b : Zoom sur les deux cantilevers triangulaires (le grand et le petit)

c : Zoom sur la pointe pyramidale du grand cantilever

Ce sont des sondes à base de nitrure de silicium Si_3N_4 . Elles sont formées de quatre cantilevers triangulaires, un grand et un petit de chaque côté du chip, comme le montre la Figure II-7. Le grand cantilever présente une longueur de bras de 200 μm , une largeur de bras de 28 μm , et une épaisseur de 600 nm. Sa constante de raideur est de 0,08 N/m. En revanche, les dimensions du petit cantilever sont de 100 μm (longueur), 13,5 μm (largeur) et 600 nm (épaisseur). Sa constante de raideur est de 0,32 N/m. Les valeurs données ici sont celles proposées par le fournisseur. Cependant, la mesure des caractéristiques géométriques de chaque cantilever peut être réalisée avec une très grande précision par SEM-FEG. La constante de raideur peut alors être calculée à l'aide de formules établies dans la littérature en fonction de la géométrie du cantilever.

Ces sondes AFM présentent une couche de chrome/or sur la face arrière du chip et du cantilever afin de permettre la réflexion du faisceau laser. Le chrome sert ici de couche d'accrochage pour la couche d'or.

➤ *Pointe CS-AFM*

Ces sondes issues de celles utilisées en mode contact sont de plus revêtues sur la face avant d'une couche conductrice constituée souvent d'un alliage de PtIr_5 (le chiffre 5 indique le pourcentage d'iridium dans l'alliage). Ce genre de sonde comporte un seul cantilever rectangulaire de 225 μm de longueur, 28 μm de largeur et 3 μm d'épaisseur (valeurs indicatives données par le fournisseur). La constante de raideur du cantilever est de 1,2-5,5 N/m. Le film métallique peut être abrasé au cours de processus d'imagerie en raison notamment des forces de frottement ou fondre si l'on mesure des courants très intenses. Ce dernier risque est dû à l'échauffement local entre la pointe et l'échantillon pendant la mesure d'où les limites de ces sondes.

Les sondes CS-AFM revêtues de BDD constituent une alternative intéressante même si elles présentent un rayon de courbure de 100 à 200 nm. Elles possèdent un seul cantilever rectangulaire de 450 μm de longueur, 50 μm de largeur et 2 μm d'épaisseur et leur constante de raideur est de 0,2 N/m (données fournisseur). L'avantage majeur de ce genre de pointe réside dans la robustesse mécanique du BDD qui permet à la pointe de résister pendant l'imagerie au contraire des pointes métallisées qui s'usent rapidement. Cependant, ces pointes restent trop chères et présentent un grand rayon de courbure (une centaine de nanomètres) qui diminue la résolution pendant l'imagerie.

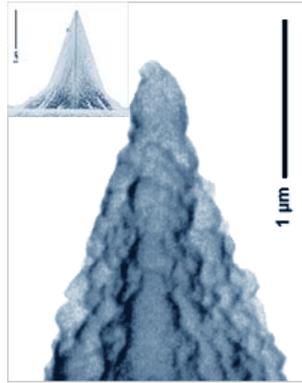


Figure II-8 : Image MEB d'une sonde CS-AFM revêtue de BDD.

➤ **Pointe Tapping :**

Ce sont des sondes à base de silicium. Leur rayon de courbure est inférieur à 10 nm et leur cantilever est long de 125 μm, large de 45 μm de largeur et épais de 4 μm et leur constante de raideur est de 25 à 75 N/m (données fournisseur).

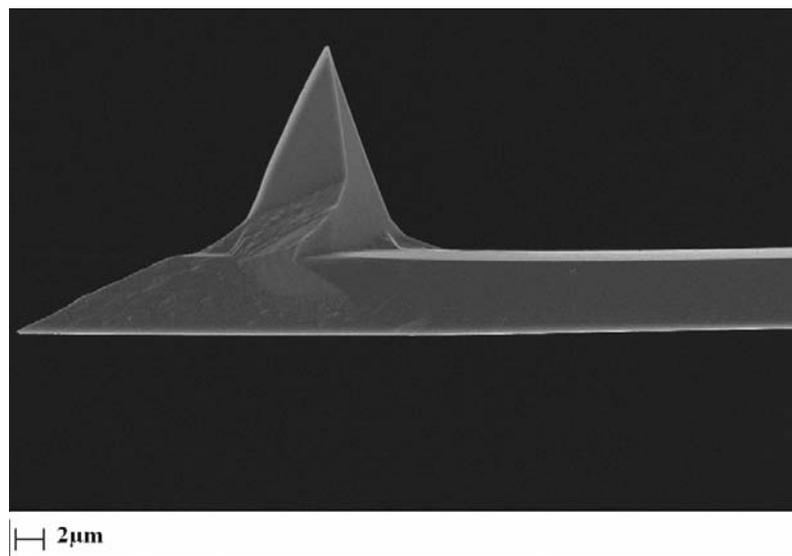


Figure II-9 : Image SEM-FEG d'une pointe « tapping ».

II.A.2.d. Appareillage

L'équipement AFM utilisé est de la marque Molecular Imaging (base Pico SPM-LE). Il est constitué d'un nez AFM adapté au mode de fonctionnement envisagé, d'un scanner larges zones (100 x 100 μm²) ou d'un scanner petites zones (10 x 10 μm²), d'un contrôleur (Picoscan SPM 2100), d'un ordinateur et de deux écrans. L'ensemble est dirigé par le logiciel PicoScan 5.3.2.

L'AFM dispose d'un système de détection optique de la déflexion du cantilever. Celui-ci comprend un faisceau laser émis par une source qui se trouve dans la partie supérieure du scanner. Ce faisceau se réfléchit sur la face arrière du cantilever.

Cet équipement AFM est accompagné également d'une caméra gérée par ordinateur qui nous facilite les étapes de positionnement de la sonde AFM au dessus de l'échantillon. Elle nous aide également à vérifier le réglage du laser en s'assurant que le faisceau du laser tape sur l'extrémité du cantilever, c'est-à-dire au niveau de la pointe. De plus, elle nous permet de visualiser la position de la pointe sur l'échantillon avant de lancer une analyse par imagerie ou par spectroscopie (de force ou courant-tension).

Dans notre laboratoire, l'équipement AFM a été amélioré pour répondre aux exigences de notre travail. Pour cela, on a fabriqué une cage de Faraday à atmosphère contrôlée qui sera décrite dans le paragraphe suivant ainsi que divers nez CS-AFM.

II.A.2.e. Les améliorations apportées

➤ *Cage de Faraday à atmosphère contrôlée*

La cage de Faraday que nous avons conçue est une enceinte utilisée pour protéger des nuisances électriques extérieures. Elle a été fabriquée par notre mécanicien, Mr. Axel Desnoyers de Marbaix sur la base de plans établis au laboratoire dans le but d'effectuer des mesures électriques locales plus rigoureuses. Etant constituée d'une enceinte conductrice reliée à la terre afin de maintenir son potentiel fixe, elle est étanche aux champs électriques (et à leur variation) ainsi qu'aux perturbations d'origine électromagnétique (dues à un courant). Pour cet usage, il est indispensable que la structure soit reliée à la terre.

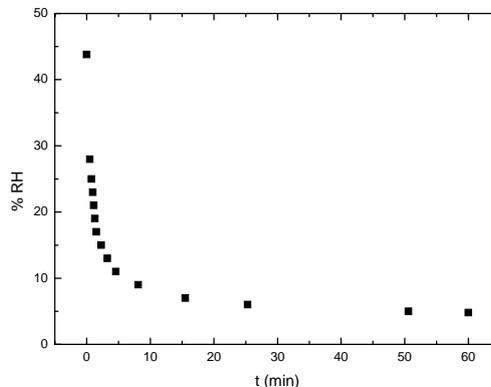


Figure II-10 : Abaissement du taux d'humidité dans notre cage de Faraday à atmosphère contrôlée au cours d'une phase de purge à l'azote.

Cette cage de Faraday nous permet aussi de contrôler l'atmosphère de travail au voisinage du contact pointe/échantillon. En effet, en son absence, l'utilisation de l'AFM à l'air, et donc en présence d'humidité atmosphérique, permet la formation d'une couche fine d'eau sur la surface de l'échantillon [5] qui a pour effet de nous rapprocher de conditions électrochimiques néfastes pour la réalisation de mesures électriques locales « pures » en mode CS-AFM. Afin d'éviter cette situation, notre cage de Faraday est étanche et a été équipée d'entrées et de sorties de gaz permettant le remplacement de l'air ambiant par un gaz inerte sec (azote, argon) en vue d'abaisser le taux d'humidité mesuré dans l'enceinte à l'aide d'un capteur d'humidité. Un exemple de la décroissance ainsi mesurée du taux d'humidité dans l'enceinte au cours d'une phase de purge à l'azote sec est montré dans la Figure II-10. Le taux d'humidité passe de 43,8 % à 4,8 % en 60 minutes et peut être maintenu constant à cette valeur grâce soit à un flux constant d'azote soit en fermant l'enceinte de façon hermétique.

➤ *Nez CS-AFM*

Le nez CS-AFM commercial fourni avec l'équipement donne accès à une gamme de courant de ± 10 nA. Pour avoir accès à des gammes plus larges, d'autres nez CS-AFM offrant des gammes de ± 100 nA et ± 1 μ A ont été élaborés au laboratoire grâce à la collaboration de l'électronicien et du mécanicien du laboratoire, à savoir Mrs Daniel Rose et Axel Desnoyers De Marbaix respectivement.



Figure II-11 : Photo d'un nez CS-AFM fabriqué au laboratoire.

➤ *Sondes carbonées :*

Comme les sondes CS-AFM métallisées disponibles dans le commerce ne résistent pas pendant les mesures, on a pensé à revêtir des sondes AFM par un matériau dur afin de résoudre ce problème.

On a choisi comme revêtement conducteur le carbone amorphe azoté en raison de sa dureté et de ses propriétés électriques bien adaptées à cet objectif. Notre stratégie est de déposer une couche mince de carbone amorphe azoté $a\text{-CN}_x$ sur des sondes AFM commerciales et de la tester par la suite en mode CS-AFM. Les conditions expérimentales du dépôt et les caractérisations des pointes après revêtement seront détaillées dans le chapitre V car il s'agit là de l'un des objectifs affichés de ce travail de thèse.

II.A.3. SEM-FEG/EDS

II.A.3.a. Principe général

La microscopie électronique à balayage (MEB en français ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage est donné par la Figure suivante.

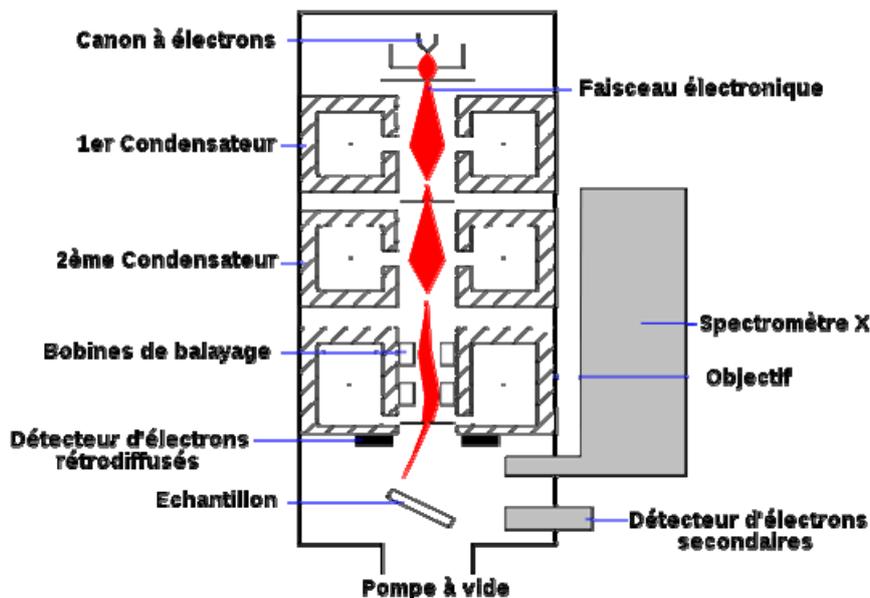


Figure II-12: Schéma de principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).

II.A.3.b. Appareillage

Le Microscope Electronique à Balayage utilisé est le modèle SEM-FEG ULTRA 55 de CARL ZEISS SMT. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur 486 DX. Ce microscope ne peut imager que les échantillons conducteurs ou rendus conducteurs par une métallisation à l'or ou un dépôt de carbone. Par ailleurs, il permet de travailler depuis le grandissement 20 jusqu'à 300 000 et sa résolution est de 4,5 nm.

Le microscope dispose d'un spectromètre qui permet la détermination de la nature et de la concentration des éléments chimiques présents sur l'échantillon (analyse EDX) car l'impact des électrons produit un spectre d'émission X caractéristique.

II.A.4. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

II.A.4.a. Principe général

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface permettant d'obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un atome et sur sa structure électronique dans un solide. Elle consiste à mesurer avec précision l'énergie des niveaux électroniques d'un atome par analyse de l'énergie cinétique des photo-électrons émis suite à un bombardement de rayons X monochromatiques d'énergie $E = h\nu$ (Equation II-1, voir Figure II-13).

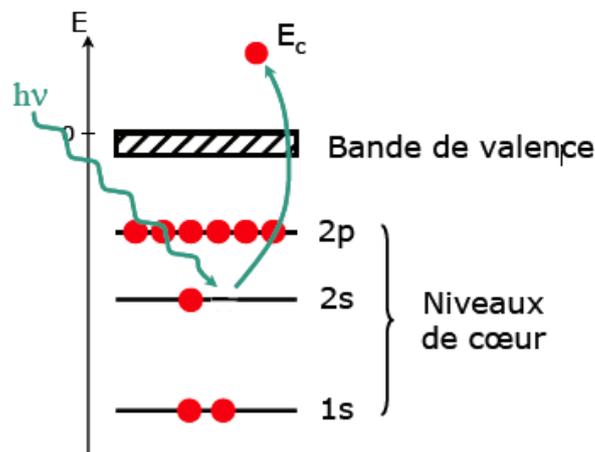


Figure II-13 : Schéma de principe de la spectroscopie XPS.

Si l'énergie de liaison (E_l) de l'électron considéré est inférieure à $h\nu$, le photon est absorbé et un électron, appelé photoélectron, est éjecté avec une énergie cinétique E_c . La

mesure des énergies cinétiques des photoélectrons émis conduit aux valeurs des énergies de liaison par application du principe de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - E_c \quad (\text{Eq. II-2})$$

En première approximation, l'éjection de l'électron ne modifie pas la position des niveaux d'énergie (approximation de Koopmans). Cette approximation, basée sur le concept des orbitales "gelées", permet d'avoir accès aux niveaux d'énergie occupés dans l'échantillon. On peut ainsi en déduire que :

$$-E_{\text{orbitale}} = E_l \quad (\text{Eq. II-3})$$

Cette technique permet donc de sonder les niveaux d'énergie occupés et d'obtenir deux types d'informations :

Les positions des niveaux de coeur qui nous renseignent sur la composition chimique de la surface, l'environnement des atomes, les transferts électroniques et les degrés d'oxydation. L'intensité des pics de coeur dépend non seulement de la concentration de l'élément considéré mais aussi de la section efficace de photo-ionisation σ . La section efficace dépend de l'atome étudié, du niveau énergétique émettant le photoélectron et de l'énergie cinétique de ce dernier. Il est donc possible de déterminer la proportion des éléments d'un échantillon.

La bande de valence totale qui rend compte de la densité d'états occupés proche du niveau de Fermi (0-30 eV) de chaque élément présent dans le solide et nous renseigne donc sur la structure électronique. L'intensité de la bande de valence doit être modulée par les sections efficaces de photo-ionisation. Une analyse précise des spectres de valence nécessite fréquemment le support de calculs de structures électroniques, mais on peut également utiliser de façon très utile leur rôle de signature pour l'identification d'espèces chimiques.

II.A.4.b. Appareillage

Les analyses XPS ont été effectuées sur un ESCALAB VG 250-i XL. C'est un spectromètre qui utilise une source monochromatique Al K_a comme source de rayons X. Des spectres de haute résolution ont été enregistrés à une énergie passante de 20 eV à 150 eV. Dans notre étude, l'énergie a été fixée à 75 eV. L'angle d'émission des photo-électrons était de 90° par rapport à la surface de l'échantillon. L'énergie de liaison a été référencée en définissant la contribution principale C1s à 285 eV.

II.A.5. Spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation RF et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

Lorsqu'un noyau atomique avec un spin non nul est placé dans un champ magnétique, le spin nucléaire peut s'aligner soit dans la même direction soit dans la direction opposée au champ. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique facilite la levée de dégénérescence des spins nucléaires. Un noyau atomique dont le spin est aligné avec le champ aura une moindre énergie que lorsque son spin est aligné dans la direction opposée du champ.

L'environnement local autour d'un noyau donné dans une molécule a tendance à légèrement perturber le champ magnétique local exercé sur ce noyau et à affecter son énergie de transition exacte. Cette dépendance de l'énergie de transition vis-à-vis de la position d'un atome particulier dans une molécule rend la RMN extrêmement utile pour la détermination de la structure des molécules.

La spectroscopie par RMN constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques ou inorganiques. Cette technique s'est également montrée utile dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

II.A.6. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [6]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions.

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

II.A.7. Voltampérométrie cyclique

II.A.7.a. Principe général

La voltampérométrie cyclique consiste en un balayage linéaire du potentiel avec une vitesse imposée depuis un potentiel initial vers un potentiel final avant de revenir au potentiel initial [7]. On mesure alors le courant qui traverse l'électrode de travail en fonction du potentiel imposé entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode de travail-électrolyte ainsi que leur cinétique. Par convention, lorsqu'un courant négatif est mesuré à l'ET, on parle de courant cathodique et donc de réaction de réduction alors qu'à un courant positif et donc anodique correspondra une réaction d'oxydation. Les graphes obtenus constituent des voltampérogrammes, c'est-à-dire des courbes qui représentent la variation de l'intensité du courant collecté par rapport au potentiel de l'électrode de travail.

II.A.7.b. Montage

Le schéma général du montage utilisé en voltampérométrie cyclique est donné sur la Figure II-14. C'est un montage à trois électrodes qui comprend :

- une électrode de travail (ET)
- une électrode de référence (Réf) de potentiel fixe et connu
- une contre-électrode (CE) qui ferme le circuit du courant

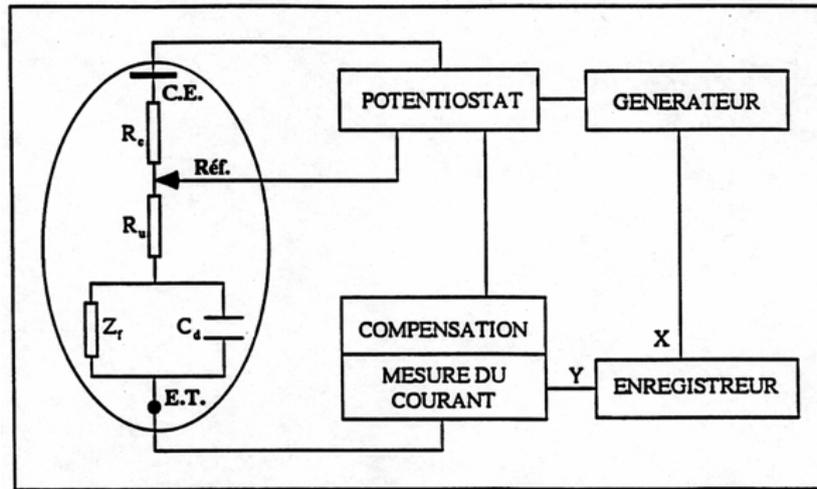


Figure II-14: Schéma du montage à trois électrodes : E.T. : électrode de travail, C.E. : contre électrode, Réf. : électrode de référence, C_d : capacité de double couche, Z_f : impédance faradique, R_c : résistance de la cellule compensée, R_u : résistance réelle de la cellule.

Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail un potentiel connu relativement à l'électrode de référence, et variant linéairement avec le temps. Le générateur délivre un signal triangulaire. Un système électronique ajouté au montage a pour but de compenser la résistance (R_u) existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Dans le cas d'une compensation incomplète, un phénomène de chute ohmique apparaît. Ce phénomène entraîne un déplacement du potentiel de pic, une diminution de sa hauteur et son élargissement. Ces effets sont d'autant plus importants que les courants sont élevés. Ils deviennent donc gênants à grande vitesse de balayage.

Le montage électrochimique utilisé est composé d'un potentiostat BIO-LOGIC (Modèle SP-300) qui est un dispositif commercial. Les signaux sont enregistrés sur ordinateur grâce au programme d'acquisition EC-Lab (version 10.17). Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions du potentiostat BIO-LOGIC et permet de retraiter et d'exporter les courbes expérimentales obtenues.

II.A.7.c. Théorie de la voltampérométrie cyclique

➤ *Pour des couples redox réversibles diffusant librement en solution*

Dans le cas de diffusion linéaire semi-infinie, l'équation de Randles-Sevcik établie pour un transfert d'électrons rapide s'écrit sous la forme suivante [7].

$$j_{pa} = I_{pa} / A = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_R^{1/2} v^{1/2} C_R \quad (\text{Eq. II-4})$$

j_{pa} : densité de courant du pic anodique (en $A.cm^{-2}$)

I_{pa} : courant de pic anodique (en A)

A : surface de l'électrode de travail (en cm^2)

n : nombre d'électrons échangés

D_R : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (en $cm^2.s^{-1}$)

v : vitesse du balayage (en $V.s^{-1}$)

C_R : concentration volumique de l'espèce électroactive (en $mol.cm^{-3}$)

Pour un couple redox réversible, i_p est proportionnel à C_R et $v^{1/2}$ et $I_{pa}/I_{pc} = 1$ quelle que soit la vitesse de balayage du potentiel. L'écart de potentiel ΔE_p entre E_{pa} et E_{pc} est un critère très utile pour reconnaître un système réversible. Sa valeur est proche de $2,3RT / nF$, soit 59 mV pour un couple réversible mono-électronique à 25°C.

➤ ***Pour des couples redox réversibles immobilisés à la surface d'une électrode***

D'après la théorie de la voltampérométrie cyclique pour une monocouche d'espèces électroactives immobilisée, la densité du courant de pic est une fonction linéaire de la vitesse de balayage. L'équation suivante (Equation II-5) est établie pour un transfert d'électrons rapides [7].

$$j_{pa} = I_{pa} / A = \frac{n^2 F^2}{4RT} v \Gamma_R \quad (\text{Eq. II-5})$$

F : constante de Faraday ($96\,486\text{ C.mol}^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8,31\text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$)

T : température (K)

Γ_R : concentration superficielle des molécules greffées ($mol.cm^{-2}$)

j_{pa} , I_{pa} , A , n et v ont les mêmes significations que celles figurant dans l'Equation II-4.

Selon cette théorie, le rapport $I_{pa} / |I_{pc}|$ devrait être égal à 1 quelle que soit la vitesse de balayage.

II.A.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

II.A.8.a. Principe général

L'impédance électrochimique consiste à induire une perturbation au système étudié au moyen de l'application d'un potentiel alternatif de faible amplitude, et à analyser la réponse du courant résultant.

L'impédance complexe est définie comme le rapport des transformées de Laplace du potentiel au courant modulé :

$$Z(p) = \frac{\mathcal{L}(V(t))}{\mathcal{L}(I(t))} = \frac{V(p)}{I(p)} \quad (\text{Eq. II-6})$$

- p est l'opérateur de Laplace avec : $p = j \omega$
- ω est la pulsation avec : $\omega = 2 \pi f$

$$\mathcal{L}(X(t)) = \int_0^{\infty} e^{-pt} X(t) dt$$

L'impédance complexe peut être représentée dans le plan complexe de Nyquist comme la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire avec :

$$Z(j \omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega)$$

Le paramétrage est en fréquence ou en coordonnées de Bode :

$Z(j \omega) = \| Z(\omega) \| \exp(j \varphi)$ où $\| Z(\omega) \|$ est le module et φ est la phase.

On représente en général $\log \| Z(\omega) \|$ vs $\log f$ et φ vs $\log f$.

Les spectres d'impédance obtenus révèlent le comportement électrochimique de l'interface électrode|électrolyte étudiée et peuvent être modélisés par l'emploi de circuits électroniques équivalents, déduits de l'allure des spectres expérimentaux et de la constitution des systèmes ou interfaces étudiés.

En électrochimie, cette technique repose sur le fait que les différents processus (transfert de charge aux interfaces, transport de masse dans l'électrolyte, etc.) peuvent être assimilés à des circuits électriques équivalents (résistance, capacité, etc.). Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de potentiel appliquée à la cellule.

II.A.8.b. Montage

Le montage électrochimique utilisé pour enregistrer tous les spectres d'impédance électrochimique est composé d'un BIO-LOGIC SP-300 qui a servi aussi pour la voltampérométrie cyclique. Ce montage a été décrit dans le paragraphe précédent tout comme le logiciel utilisé pour le pilotage et l'acquisition des données. L'ajustement des spectres obtenus expérimentalement peut être réalisé soit à l'aide d'un module d'ajustement (« fitting ») des spectres d'impédances applicable à la majeure partie des spectres attendus, soit à l'aide d'un second logiciel d'ajustement nommé Simad et développé au LISE par Mr. P. Rousseau. Ce dernier présente l'avantage de permettre l'ajustement de spectres d'impédance aussi bien sur la base de circuits équivalents que sur la base de modèles analytiques.

II.A.8.c. Théorie de la SIE pour des couples redox réversibles diffusant librement en solution

Dans ce cas très simple, on peut considérer deux types de processus : le transfert d'électron à l'interface électrode de travail/solution et le transport de matière dans l'électrolyte (diffusion et migration).

La spectroscopie d'impédance permet de caractériser le premier phénomène avec les valeurs R_{tc} et C_{dc} . R_{tc} correspond à la résistance de transfert de charge. A ce phénomène de transfert de charge, on associe la capacité de double couche C_{dc} : elle représente la possible accumulation de charges de part et d'autre de l'interface. La diffusion, c'est-à-dire le déplacement d'entités chargées au sein de l'électrolyte sous le seul effet d'un gradient de concentration, est observable aux faibles fréquences. De façon simplifiée et dans certains cas seulement, la diffusion peut être représentée sur le diagramme de Nyquist par une droite inclinée à 45° , appelée droite de Warburg. Cette impédance, notée W , est placée en série du phénomène de transfert de charge. La migration, qui est par définition le déplacement d'ions sous l'effet d'un champ électrique, se produit au coeur de l'électrolyte. Ce processus, directement proportionnel à la conductivité ionique de l'électrolyte, peut être visible sur le diagramme de Nyquist : le demi-cercle R_{tc}/C_{dc} et la droite de diffusion seront alors décalés vers la droite d'une valeur R_e représentant la résistance de l'électrolyte.

La Figure II-13 représente un cas idéal. Lorsque l'étape de diffusion est limitante, le demi-cercle représentant R_{tc}/C_{dc} peut être masqué et on ne voit pratiquement que la droite caractéristique de la diffusion.

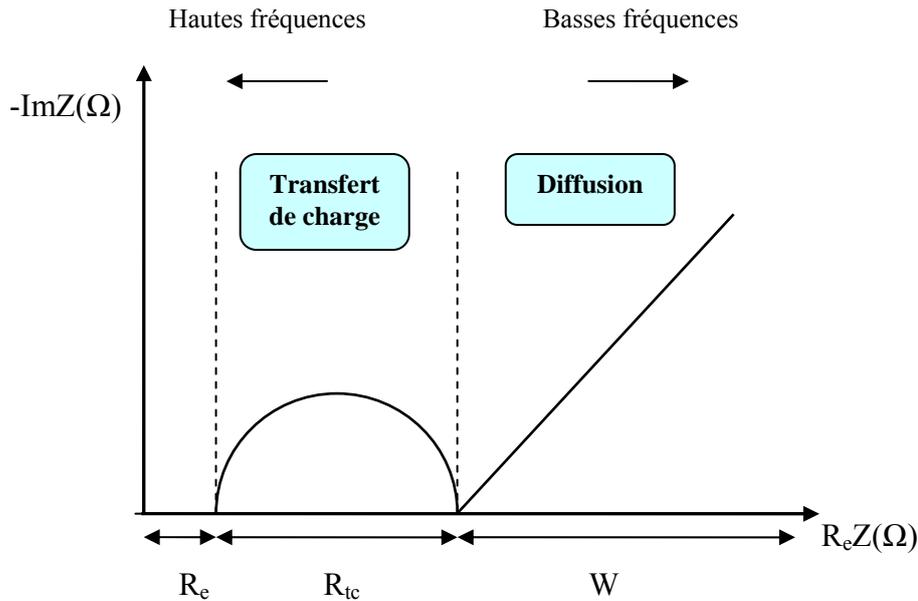


Figure II-15: Diagramme de Nyquist pour un modèle simple d'interface électrochimique.

II.B. Modes opératoires

II.B.1. Dépôt des couches minces de carbone amorphe azoté

II.B.1.a. Préparation du substrat

Dans le présent travail, on a effectué des dépôts de carbone amorphe azoté sur des wafers de silicium dopé « p et n » ou de silicium intrinsèque qui ont été achetés chez ITME (Institute of Electronic Materials Technology), sous forme de disques de 76,2 mm de diamètre. Pour le silicium dopé, on a travaillé sur silicium dopé p et sur silicium dopé n. Ces deux substrats diffèrent également par leur valeur de résistivité. En effet la valeur de résistivité du silicium dopé p vaut 0,001-0,005 Ω .cm tandis que celle du silicium dopé n vaut 0,008-0,02 Ω .cm. Ces valeurs montrent que vraisemblablement le silicium dopé p est un peu plus conducteur.

Tous ces substrats ont été nettoyés de manière systématique par un procédé chimique dans des bains successifs d'eau bi-distillée, d'acétone et d'alcool. Chaque bain dure 5 minutes. Ensuite, ils subissent un nettoyage sous forme d'un décapage ionique (etching) pendant 10 minutes destinée à supprimer une éventuelle couche de SiO_2 . Pour cela, nous avons utilisé un plasma constitué majoritairement d'argon avec un flux faible d'azote à une pression totale de 1 Pa et une puissance radiofréquence de 100 W.

II.B.1.b. Conditions de dépôt

Compte tenu de l'expertise de notre laboratoire dans le dépôt de couches de carbone azoté, la pression totale du mélange gazeux (argon et azote) a été fixée à 1 Pa dans l'enceinte pendant le dépôt.

Dans le présent travail, nous avons fait varier un seul paramètre qui est la pression partielle des gaz (argon et azote), en maintenant donc leur somme à 1 Pa. Ainsi, on a fait varier le pourcentage d'azote gazeux dans le plasma entre 3 % et 30 %. La puissance appliquée à la cible est de 250 W et le temps de dépôt est de 10 minutes, pour tous les échantillons étudiés, sauf indication contraire. Une fois retirés de la chambre de dépôt, les échantillons produits sont stockés à l'air et à l'abri de la poussière dans des boîtes fermées.

II.B.2. Synthèse chimique et caractérisation des greffons électroactifs

II.B.2.a. Synthèse chimique

➤ Synthèse de la molécule sans bras espaceur

La synthèse organique des greffons a été réalisée à l'aide d'un protocole expérimental tiré de la littérature [8-9]. Dans un ballon de 500 mL, $2,37 \cdot 10^{-3}$ moles de ferrocène carboxylique (FcCOOH) ont été dissous dans 250 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2). Le mélange a été agité dans un bain de glace sous un flux d'argon. La température a été maintenue à 0°C durant toute la synthèse. Après 10 minutes d'agitation, ($4,74 \cdot 10^{-3}$ moles) de pyridine et ($4,74 \cdot 10^{-3}$ moles) de cyanure fluorhydrique ont été ajoutées au mélange précédent. Ce mélange a été agité pendant 2 heures à une température constante (0°C).

Un bain de glaçons dans l'eau distillée a été préparé au préalable puis rajouté au mélange précédent. La suspension obtenue a été filtrée tout en gardant la phase organique qui est à son tour lavée et séparée à l'eau froide. La phase organique est ensuite séchée sous le sulfate de magnésium anhydre. L'élimination du solvant a été réalisée sous vide et une poudre de couleur orange correspondant au produit **2** a été obtenue.

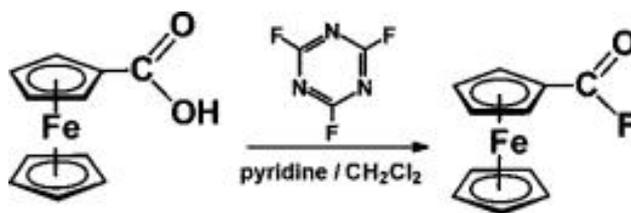


Figure II-16 : Bilan réactionnel de la synthèse chimique du greffon sans espaceur [10].

➤ Synthèse de la molécule avec bras espaceur

La synthèse du greffon avec bras espaceur commence dans un premier temps par l'incorporation du bras espaceur (composé **3**, voir Figure II-17). Pour cela, le greffon sans bras espaceur (composé **2**) a été dissout dans le tétrahydrofurane anhydre sous un flux constant d'argon fin d'éviter la formation de l'acide fluorhydrique. Le β-alanine (2,33 mmol) a été ajouté et le mélange réactionnel a été agité pendant cinq jours sous barbotage d'argon à température ambiante. Les réactifs en excès ont été éliminés par lavage et le solvant est éliminé sous vide. La poudre obtenue est recristallisée en utilisant en premier lieu l'hexane puis en deuxième lieu le dichlorométhane afin d'obtenir une poudre orange. L'ajout du β-alanine sur le greffon sans bras espaceur conduit à la formation d'une liaison de type amide (**3**).

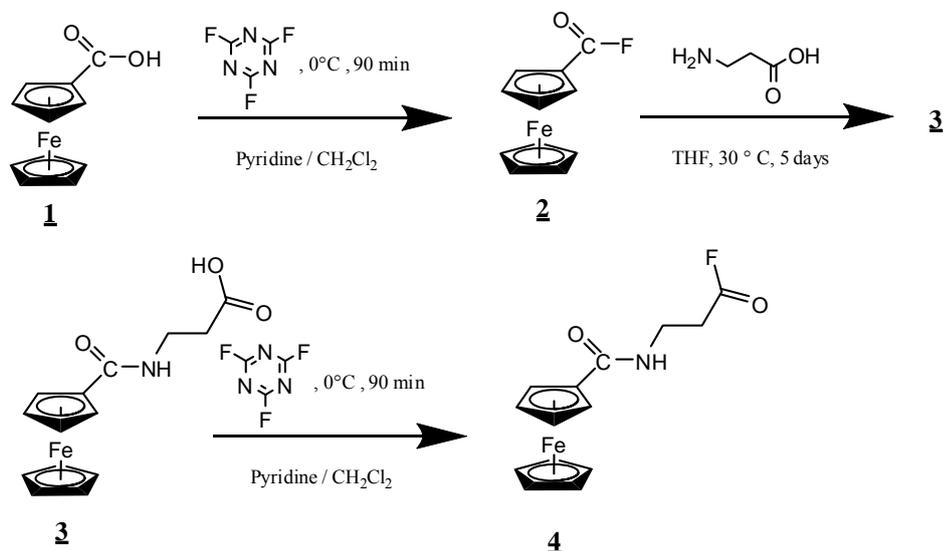


Figure II-17 : Bilan réactionnel de la synthèse chimique du greffon avec bras espaceur.

La molécule avec bras espaceur finale (composé **4**) a été synthétisée en suivant la même démarche que celle appliquée pour obtenir le premier greffon (composé **2**) puisque le

but de cette synthèse est de former le composé fluoré à partir du dérivé d'acide carboxylique. Pour cela, une suspension du composé **3** (2 mmol) et de pyridine (4 mmol) dans le dichlorométhane sec (60 ml) a été refroidie à 0°C sous atmosphère d'argon. La solution de fluorure cyanurique (10 mmole) a été ajoutée et le mélange a été placé sous agitation pendant 3 heures. Une couleur orange (cuvrée) a été observée. Des glaçons (50 g) formés à partir d'eau distillée ont été rajoutés et la suspension a été filtrée tout en gardant la phase organique qui est à son tour lavée et séparée à l'eau froide. La phase organique est ensuite séchée sur le sulfate de magnésium anhydre. L'élimination du solvant a été réalisée sous vide et une poudre de couleur orange foncée a été obtenue.

II.B.2.b. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le greffon sans bras espaceur (composé **2**) est caractérisé en utilisant la technique de RMN ^1H (300 MHz) et ^{13}C (75 MHz). Il a été dissous dans le DMSO deutéré. L'identification des pics apparaissant sur le spectre RMN confirme la présence du ferrocène fluorocarbonyl. ^1H RMN (DMSO- d_6 300 MHz) δ (ppm): 4,37 (s, 5H, C_5H_5), 4,75 (d, 2H, $^1J = 1,6$ Hz, C_5H_4), 4,91 (t, 2H, $^1J = 1,6$ Hz, C_5H_4). ^{13}C RMN (DMSO- d_6 75 MHz) δ (ppm): 164,3 (C=O), 73,3 (C_5H_4), 70,6 (C_5H_4), 69,9 (C_5H_5).

La formation du greffon avec bras espaceur (composé **4**) a été confirmée aussi par la caractérisation RMN ^1H NMR (300 MHz,) et ^{13}C NMR (75 MHz,) dans DMSO- d_6 ^1H RMN (CDCl_3 300 MHz) δ (ppm): 4,65 (t, 2H, C_5H_4), 4,33 (t, 2H, C_5H_4), 4,19 (s, 5H, C_5H_5), 3,36 (dt, 2H, CH_2NH), 2,49 (td, 2H, CH_2COF) ; ^{13}C NMR (DMSO- d_6 75 MHz) δ (ppm): 164 (COF), 169,46 (CONH), 70,1 (C_5H_5), 68,96, 70,61, 77,84 (C_5H_4), 32,19 (CH_2COF),

II.B.2.c. Spectroscopie Infra-Rouge

Les greffons étudiés ont été analysés par spectroscopie infra-rouge après avoir été chargés dans des pastilles de KBr.

Les fréquences de vibrations enregistrées pour le composé **2** sont les suivantes : ν (cm^{-1}): 3092 $\nu(\text{CH})$, 1801 $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1474 $\nu(\text{CC})$, 1373 $\nu(\text{CF})$, 1271 $\nu(\text{CO})$, 1072 $\delta(\text{CH})$, 1107 $\delta(\text{CH})$, 895 $\pi(\text{CH})$, 756 $\pi(\text{CH})$, 698 $\pi(\text{CH})$, 480 $\nu(\text{Fe-Cp})$. Celles enregistrées pour le composé **4** sont les suivantes : 3368 ν (NH), 3097 $\nu(\text{CH})$, 2962 $\nu(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1474

$\nu(\text{CC})$, 1383 $\nu(\text{CF})$, 1271 $\nu(\text{CO})$, 1072 $\delta(\text{CH})$, 1107 $\delta(\text{CH})$, 895 $\pi(\text{CH})$, 756 $\pi(\text{CH})$, 698 $\pi(\text{CH})$, 482 $\nu(\text{Fe-Cp})$.

II.B.3. Greffage covalent sur électrodes de travail à base d'a-CN_x.

II.B.3.a. Greffage des greffons sur a-CN_x

Dans notre travail, l'étape de greffage se fait chimiquement en une seule étape. Il s'agit d'une réaction directe entre la molécule greffée (greffon) et la surface de l'échantillon d'a-CN_x. Pour cela, on dissout 0,01 M du greffon dans 20 mL de tétrahydrofurane (THF) anhydre. Par la suite, on met chaque substrat d'a-CN_x dans un pilulier contenant 5 mL de solution de greffage que l'on place dans un cryostat réglé à une température de 40°C. Le temps de greffage est de 19 heures.

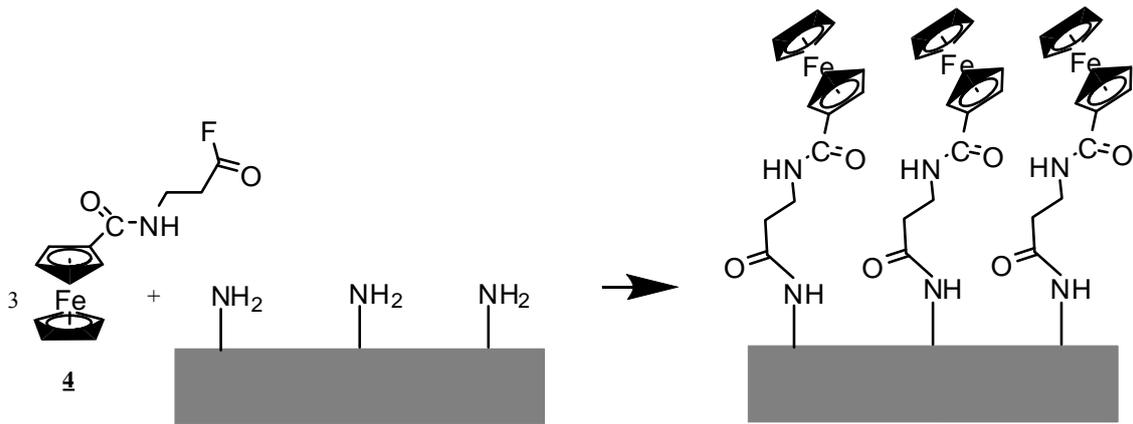


Figure II-18 : Schéma du mécanisme réactionnel attendu du greffage.

Le greffage attendu résulterait de l'établissement d'une liaison covalente carbone-azote à partir de la réaction du groupement fluorocarbonyl ($\text{O}=\text{C}-\text{F}$) des greffons avec des groupements amine ($-\text{NH}_2$) présents sur la surface de carbone amorphe azoté. En conséquence, l'acide fluorhydrique (HF) se forme en solution. Le schéma ci-dessous montre le bilan réactionnel du greffage de la molécule sur la surface d'a-CN_x.

II.B.3.b. Préparation des électrodes d'a-CN_x

➤ *sur silicium dopé (n et p)*

Après l'étape de greffage décrite ci-dessus ou directement après leur sortie de la chambre de dépôt, tous les échantillons d'a-CN_x ont été montés en électrodes de travail en suivant le procédé décrit sur la Figure ci-dessous.

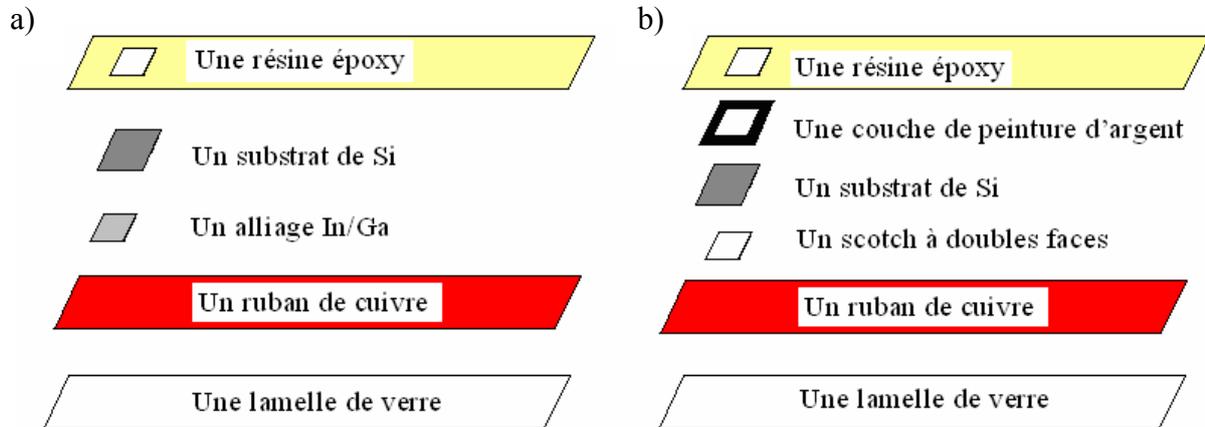


Figure II-19 : Schéma représentatif des étapes de la préparation des électrodes d'a-CN_x, dans le cas a) du silicium dopé et b) du silicium intrinsèque.

Celles-ci sont constituées de la moitié d'une lamelle de verre, de 7 cm de longueur et de 1 cm de largeur, sur laquelle on colle une bande de scotch de cuivre et notre substrat déposé (voir Figure ci-dessus). Les deux faces entre lesquelles va se faire le contact électrique sont le scotch de cuivre et la face polie du substrat de Si. Celles-ci sont grattées à l'aide d'un cutter afin de les débarrasser de leurs couches d'oxyde. On dépose une petite quantité d'eutectique InGa sur ces deux faces et on veille à bien répartir le mélange afin d'assurer l'adhérence et la qualité du contact électrique. L'étape finale consiste à isoler les bords de l'électrode de travail et le pourtour de la face avant afin que seul le film de carbone soit en contact avec la solution. On a choisi une résine époxy qui est rapide à sécher.



Figure II-20: Photographie d'une électrode d'a-CN_x déposée sur Si dopé « p ».

➤ *sur silicium intrinsèque*

Ces électrodes de travail sont aussi constituées de la moitié d'une lamelle de verre sur laquelle on a collé une bande de scotch de cuivre (voir Figure ci-dessus). Le substrat de silicium est fixé sur ce dernier par l'intermédiaire d'un petit bout de scotch à double face. Le contact électrique se fait entre le scotch de cuivre et la face recouverte d'a-CN_x du substrat de silicium en raison de la nature isolante de ce dernier. Ce contact est assuré par une petite couche de peinture d'argent. L'isolation des bords de l'électrode de travail et du pourtour de la face avant est réalisée avec la résine époxy de la même manière qu'avec le silicium dopé.

II.B.4. Tests électrochimiques

II.B.4.a. De la réactivité d'a-CN_x

La réactivité électrochimique globale des couches minces d'a-CN_x a été étudiée pour tous les substrats élaborés à différents taux d'azote. Les voltampérogrammes ont été enregistrés dans une solution aqueuse de 10 mM de ferri-ferrocyanure et 0,5 M de KCl pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Le montage électrochimique comporte trois électrodes :

- Une électrode de travail préparée conformément à ce qui a été décrit dans le paragraphe précédent.
- Une électrode de référence : c'est une électrode au sulfate mercurieux saturée au sulfate de potassium (ESS), schématisée par la chaîne électrochimique: Hg / Hg₂SO₄ / K₂SO₄ saturé. Par la suite, le potentiel de l'électrode de travail sera exprimé en V/ESS.
- La contre électrode est une grille de platine de grandes dimensions. Ainsi son aire n'influence pas le courant traversant l'électrode de travail.

II.B.4.b. De l'électroactivité de la couche de molécules redox greffées

Après avoir greffé la molécule et coller les électrodes, des tests électrochimiques ont été effectués afin d'étudier la réactivité de la couche greffée. Les voltampérogrammes des électrodes a-CN_x greffées ont été enregistrés dans une solution aqueuse d'acide perchlorique (1 M) pour différentes vitesses de balayage allant de 5 mV/s jusqu'à 200 mV/s. Le montage

électrochimique comporte trois électrodes : une électrode de travail préparée comme il a été décrit précédemment, une électrode de référence qui est un fil d'argent et une grille de platine de grandes dimensions pour la contre-électrode.

II.B.5. Elaboration de sondes mixtes AFM/électrochimiques

Pour chaque dépôt de couches minces d'a-CN_x sur des sondes AFM, toutes les pointes ont été nettoyées de manière systématique dans des bains successifs d'eau bi-distillée, d'acétone et d'alcool, conformément à la procédure de nettoyage utilisée pour les wafers de silicium. Chaque bain dure 4 minutes. Ensuite, elles subissent un nettoyage sous forme d'un décapage ionique (etching) pendant 2 minutes. Pendant le processus d'etching, le plasma utilisé est composé majoritairement en argon avec un flux faible d'azote (4 % de N₂) à une pression de 0,4 Pa et une puissance de 100 W. Le dépôt est réalisé pendant 4 ou 6 minutes avec une puissance appliquée à la cible de 200 W. Pendant chaque dépôt, on met un petit échantillon de silicium à côté des sondes AFM afin de pouvoir mesurer l'épaisseur du film déposé par MEB. Les étapes ultérieures de l'élaboration de ces sondes mixtes seront décrites dans le chapitre V et commentées en fonction de leur influence sur les propriétés des sondes obtenues.

Références

- [1] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (9), 1986, 930
- [2] J.-L. Menchaca, B. Jachimaska, F. Cuisinier, E. Pérez, *Colloids Surf., A*, **222** (2003) 185.
- [3] K. Wadu-Mesthirge, N. A. Amrou, J. C. Garno, S. Cruchon-Dupeyrat, G. Y. Lui, *Appl. Surf. Sci.* **175-176** (2001) 391.
- [4] C. Deslouis, J. de Sanoit, S. Saada, C. Mer, A. Pailleret, H. Cachet, P. Bergonzo, *Diamond & Related Materials* **20** (2011) 1.
- [5] S.F. Lyuksyutov, P.B. Paramonov, O.V. Mayevska, M.A. Reagan, E. Sancaktar, R.A. Vaia, S. Juhl, *Ultramicroscopy* **106** (2006) 909.
- [6] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy*. Academic Press, **1975**.
- [7] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemistry, principles, methods and applications*, Eds Masson, New-York, (1983).

- [8] P.R. Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, 27 (1982) 1671.
- [9] R. Villoslada, B. Alonso, C. M. Casado, P.G. Armada, J. Losada, *Organometallics*, **28** (2009) 727-733
- [10] T.H. Galow, J. Rodrigo, K. Cleary, G. Cooke, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.*, 1999, 64, 3745-3746.

*Chapitre III : Elaboration et caractérisations
morphologique et électrochimique
de couches minces de carbone amorphe azoté
déposées sur silicium dopé ou intrinsèque*

Chapitre III : Elaboration et caractérisations morphologique et électrochimique de couches minces de carbone amorphe azoté déposées sur silicium dopé ou intrinsèque

III.A. Caractérisation chimique et structurale de couches minces d'a-CN_x déposées sur Si dopé sans RF

Au cours de cette étude, des couches minces de carbone amorphe azoté (a-CN_x) ont été déposées sur Si dopé ou intrinsèque en présence d'un plasma Ar/N₂ en utilisant comme technique de dépôt la pulvérisation cathodique magnétron réactive avec ou sans polarisation radiofréquence appliquée au substrat. La stoechiométrie des couches minces d'a-CN_x résultant du pourcentage d'azote gazeux dans le plasma a été déterminée par XPS. L'influence du taux d'azote sur l'épaisseur, la rugosité, la morphologie et la réactivité électrochimique globale du matériau a été étudiée à l'aide du SEM-FEG, de l'AFM en mode contact, et de techniques électrochimiques (CV et SIE), respectivement. Dans cette partie, l'influence d'un prétraitement électrochimique, celle de l'utilisation de la radiofréquence appliquée à l'échantillon ainsi que celle de la conductivité du substrat (semi-conducteur ou isolant) sur la réactivité électrochimique ont ainsi été étudiées.

III.A.1. Détermination du taux d'azote dans le matériau par XPS

Dans cette première partie, on a utilisé comme substrat pour chaque dépôt le silicium dopé «p». Les substrats ont été nettoyés par un procédé chimique puis par un décapage ionique (etching) comme cela a été détaillé dans la partie II-B-1-a. Au cours de la phase de dépôt, on a fait varier un seul paramètre qui est la pression partielle des gaz (Ar et N₂), en maintenant leur somme égale à 1 Pa. Ainsi, on a fait varier le pourcentage d'azote gazeux dans le plasma entre 3 % et 30 %. Tous les échantillons étudiés ont été réalisés avec un temps de dépôt de 10 minutes et une puissance dc appliquée à la cible de 250 W.

Dans un premier temps, la stoechiométrie des films d'a-CN_x a été déterminée en fonction du taux d'azote contenu dans le plasma pendant la phase de dépôt. Tous les spectres XPS montrés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Université Denis Diderot (Paris VII) par Mme C. Debiemme-Chouvy (UPR15 LISE).

La Figure III-1 présente les spectres XPS typiques des différentes couches minces d'a-CN_x. Ils sont constitués de pics superposés à un signal de bruit de fond. Ce dernier est attribué aux photoélectrons ayant perdu de l'énergie après des chocs inélastiques. Les pics sont identifiés à partir de l'énergie à laquelle ils se trouvent. Par exemple, un pic correspondant à une énergie de 285 eV est dû aux électrons issus de la couche 1s des atomes de carbone. Les pics des électrons des couches 1s de l'azote et 1s de l'oxygène sont respectivement situés autour de 400 eV et 539 eV.

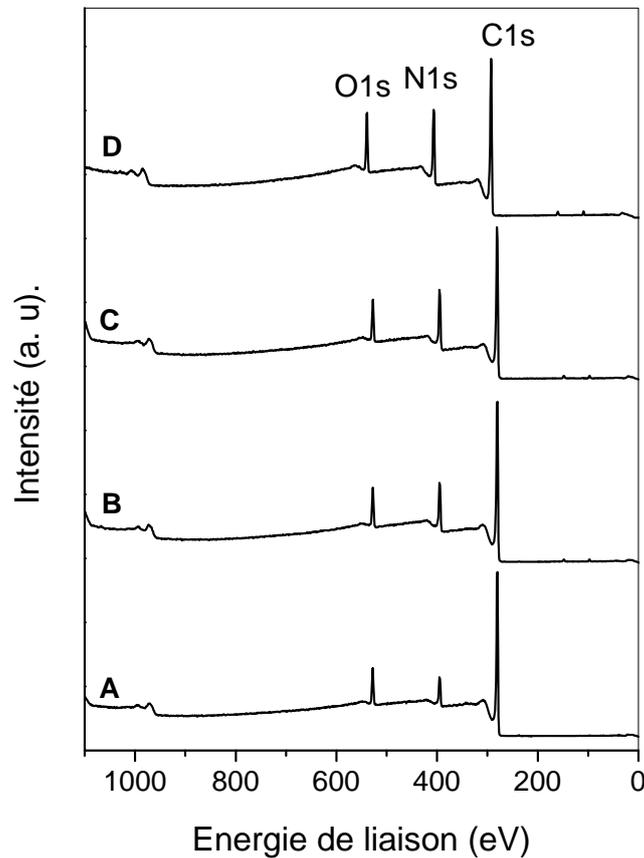


Figure III-1 : Spectres XPS des différents échantillons d'a-CN_x déposés sans RF sur Si dopé « p » et correspondant à un contenu en azote dans le plasma de synthèse de : A) 3 %, B) 7 %, C) 15 % et D) 30 % N₂. Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

La mise à l'air de nos échantillons d'a-CN_x permet inévitablement des réactions de leur surface avec l'eau et/ou l'oxygène de l'air, ce qui explique la présence d'oxygène atomique à la surface de ces échantillons (voir Figure III-1). Celle-ci se justifie également par la présence d'oxygène gazeux à hauteur de quelques ppm dans les gaz utilisés pendant le

dépôt (Ar et N₂). On remarque également sur la Figure III-1 que tous les pics d'énergie de liaison correspondant à un type d'hybridation donné sont superposés pour les quatre pourcentages d'azote. Chaque pic est ensuite isolé, et le fond continu est soustrait en utilisant la méthode classique de Shirley [1]. L'aire des pics, pondérée par les coefficients de Scofield [2] et liée à la nature des éléments, nous permet de déterminer la composition chimique de la surface de la couche.

A partir de cette étude, la quantité d'azote atomique (x, exprimée pour un atome de carbone) présente dans nos couches minces d'a-CN_x a été déterminée pour chacun de ces quatre échantillons : 3 %N₂ (x = 0,12), 7 %N₂ (x = 0,19), 15 %N₂ (x = 0,23), et 30 %N₂ (x = 0,27).

La Figure III-2 montre l'évolution de la quantité d'azote atomique, x, incorporée dans le matériau, en fonction du taux d'azote gazeux présent dans le plasma.

On remarque d'après cette Figure que le rapport N / (N+C) à la surface augmente avec le taux d'azote dans le plasma. Cette observation a été également vérifiée avec des échantillons d'a-CN_x élaborés au laboratoire LPCM d'Amiens [3]. Par comparaison avec ce dernier travail, il est important de noter que nos films contiennent moins d'azote atomique dans le film pour tous les pourcentages d'azote étudiés. Ces résultats semblent révéler deux régimes d'insertion de l'azote. Il est établi dans la littérature que l'insertion d'azote dans la matrice de carbone se fait par remplacement d'atomes de carbone dans des agrégats graphitiques et conduit à une rupture de chaînes graphitiques favorisant la formation d'agrégats sp².

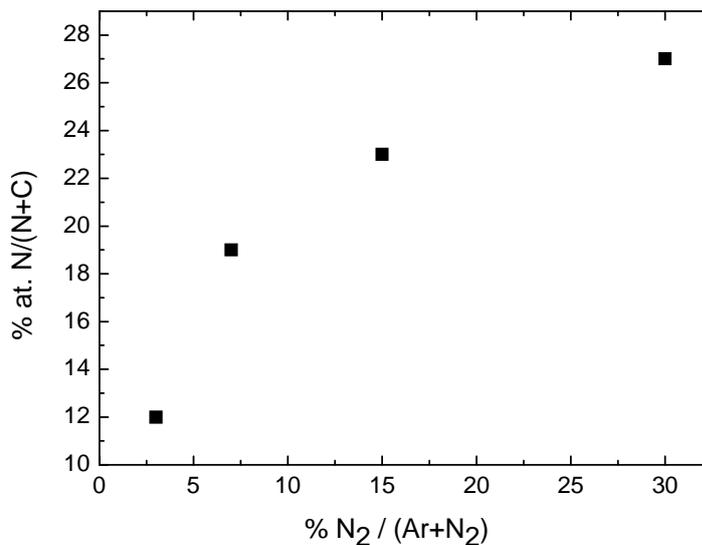


Figure III-2 : Pourcentage d'azote atomique dans le film d'a-CN_x déposé sans RF sur Si dopé « p » en fonction de la pression partielle de l'azote gazeux dans le plasma de dépôt.

III.A.2. Epaisseur en fonction du taux d'azote par SEM-FEG

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du taux d'azote dans le plasma sur l'épaisseur des couches minces de carbone amorphe azoté en faisant appel au SEM-FEG dans un premier temps. Les images ont été réalisées dans notre laboratoire par Mr. S. Borensztajn.

Pour chaque échantillon, on a effectué une coupe verticale sur le substrat de silicium puis on a regardé l'épaisseur du film en vue de profil (voir encart dans la Figure III-3). Sur cette image MEB, on observe un contraste de gris exploitable entre le substrat de silicium et la couche mince d'a-CN_x ainsi qu'un autre entre la couche et le vide, marqué par un filet blanc. Une telle image permet donc de mesurer l'épaisseur du film tout en démontrant qu'elle est homogène sur l'ensemble du profil observé.

Le graphe ci-dessous présente la variation de l'épaisseur mesurée sur les films d'a-CN_x en fonction du taux d'azote atomique dans le matériau.

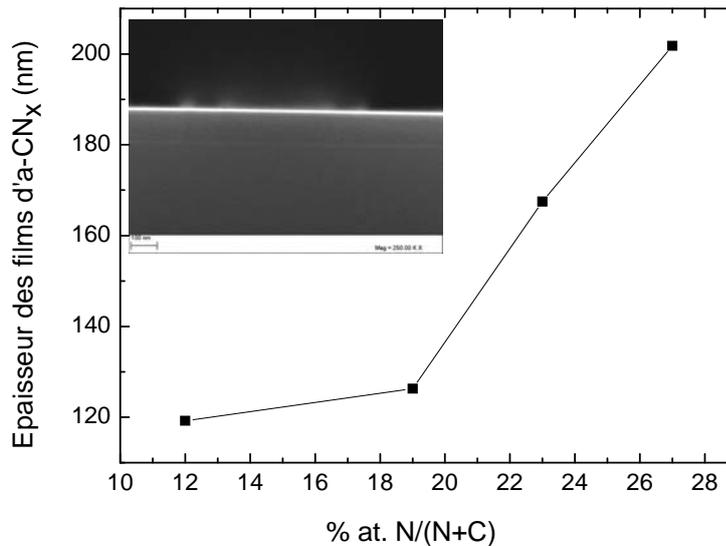


Figure III-3 : Influence du taux d'azote atomique sur l'épaisseur de couches minces d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « p ». Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa. Encart: image obtenue par SEM-FEG sur un film d'a-CN_x déposé sur Si dopé.

D'après cette Figure, on remarque que plus on introduit d'azote gazeux dans le plasma et donc d'azote atomique dans la couche, plus l'épaisseur de la couche augmente. Il est difficile à ce stade d'expliquer cette observation, surtout si l'on considère le caractère amorphe de ces matériaux. On peut simplement suggérer que l'augmentation du taux d'azote favorise la formation de groupements fonctionnels plus « volumineux » (si tant est qu'un

Csp³ par exemple est plus volumineux qu'un Csp²) ou de nitriles conduisant à des ruptures de chaînes, et donc peut-être à la création d'une porosité à l'échelle atomique.

Les mesures d'épaisseurs sont accompagnées d'une analyse EDX pour étudier la composition chimique des films d'a-CN_x. Le spectre EDX montré sur la Figure III-4 est réalisé sur un échantillon à 3% N₂ (x = 0,12). Il montre la présence d'un pic intense de silicium qui correspond au substrat de dépôt, ainsi que des pics révélant du carbone, de l'azote et des traces d'oxygène, en bon accord avec les résultats d'XPS. On trouve aussi sur ce spectre un pic d'argon. Le piégeage d'argon n'est pas surprenant compte-tenu du fait que le dépôt est effectué sous plasma Ar/N₂. L'argon est un gaz chimiquement inerte qui est ionisé pour participer à la formation du plasma de dépôt. Dans ce dernier comme dans nos matériaux, la réactivité des formes ionisées de l'argon ainsi produites n'est pas connue. Pour cette raison mais aussi en conséquence de la faible quantité d'argon présente dans nos matériaux, son influence sur les propriétés électrochimiques, électriques, physiques ou les caractéristiques morphologiques de nos matériaux ne sera pas discutée dans la suite de cette étude.

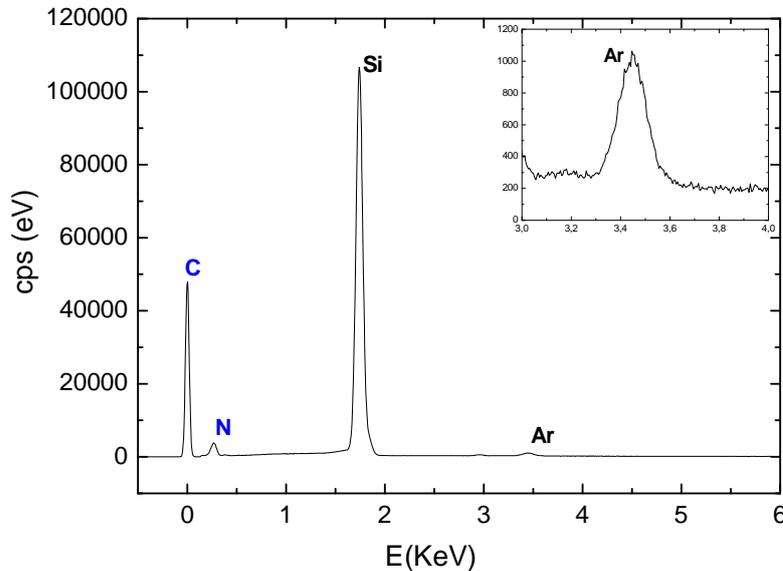


Figure III-4 : Spectre d'analyse EDX réalisé sur un échantillon d'a-CN_{0,12} déposé sans RF sur Si dopé « p ». Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

III.A.3. Rugosité et morphologie en fonction du taux d'azote par AFM

Le SEM-FEG n'offrant pas la résolution nécessaire, la morphologie des couches minces de carbone amorphe azoté a été étudiée à l'aide de la microscopie à force atomique en mode contact en utilisant des pointes contact commerciales (voir chapitre II-A-2). Les images

de topographie montrent un aspect granuleux régulier des couches minces d'a-CN_x quel que soit le taux d'azote atomique dans le film (voir Figure III-5). La surface projetée des grains paraît varier avec le contenu en azote du film sans toutefois qu'une relation puisse être établie entre ces deux caractéristiques. Le diamètre des grains varie de 80 nm environ pour a-CN_{0,12} à 20 nm environ pour a-CN_{0,19}.

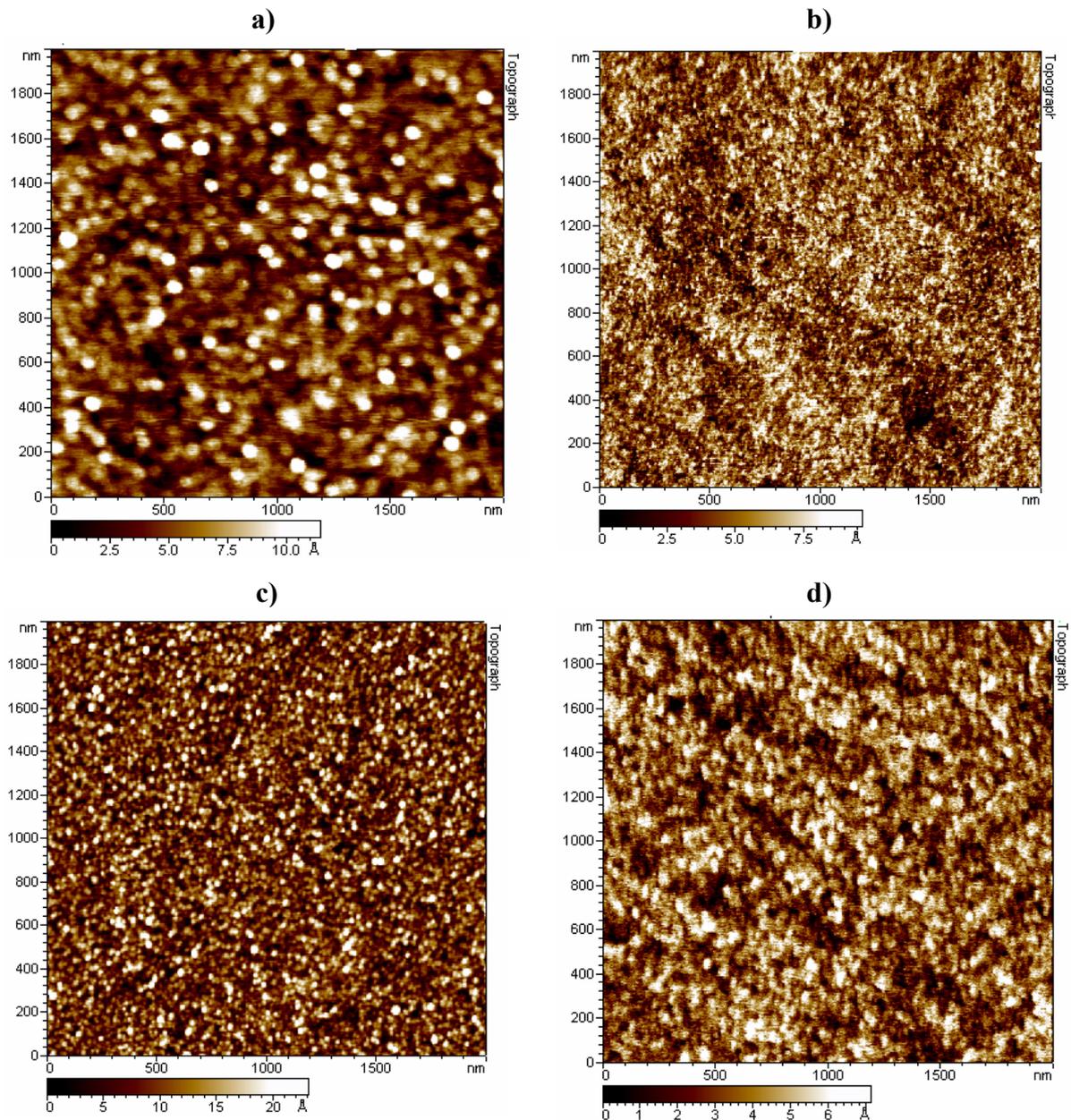


Figure III-5 : Images AFM de couches minces d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « p » avec différents contenus en azote atomique dans le film. $x = a) 0,12, b) 0,19, c) 0,23, d) 0,27$. Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

L'analyse des images AFM montrées sur la Figure III-5-(a-d) révèle également que la rugosité des couches a-CN_x est très faible pour une surface analysée de 4 μm². En effet, elle varie entre 6 et 12 Å (voir Tableau III-1).

La Figure III-6 représente la variation de la valeur RMS de la rugosité pour quatre films d'a-CN_x déposés sur Si dopé « p » à différentes pressions partielles d'azote dans le plasma (3 %, 7 %, 15 % et 30 % respectivement). On n'observe pas d'après ce graphe une corrélation de la rugosité du film avec la stoechiométrie des films. Ce résultat est conforme à ce qui a été trouvé lors des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire sur des films réalisés au LISE dans des conditions voisines, mais contraires à ce qui a été obtenu avec des échantillons d'a-CN_xH_y (y inconnu) [4] élaborés au laboratoire LCPM d'Amiens et qui montrent que la rugosité augmente avec le taux d'azote.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Rugosité RMS / Å | 6,50 | 6,96 | 11,8 | 6,11 |

Tableau III-1 : Valeurs de rugosité RMS extraite de la Figure III-5 pour différentes couches minces d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « p ».

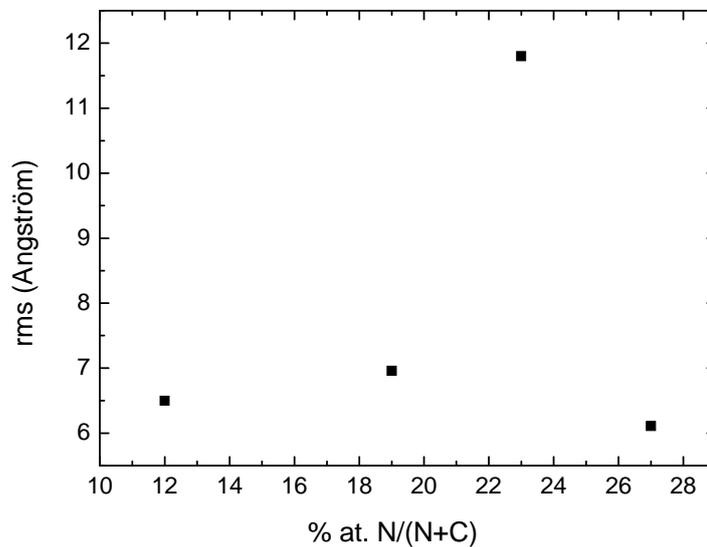


Figure III-6 : Influence du taux d'azote dans le plasma sur la rugosité de couches minces d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « p ». Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

Si on compare les deux Figures III-3 et III-6, on n'observe manifestement pas de relation évidente entre la variation de l'épaisseur des films et de leur rugosité (rms) avec le

taux d'azote dans le matériau. Dans son ensemble, cette caractérisation morphologique de nos couches minces montre une influence complexe du taux d'azote sur l'épaisseur et la rugosité des films d'a-CN_x et de ce fait un mécanisme d'action complexe de l'azote sur leur croissance.

III.B. Caractérisation électrochimique de couches minces d'a-CN_x déposées

III.B.1. Sur Si dopé « p »

Dans cette partie, on étudie la réactivité électrochimique d'électrodes a-CN_x déposées sur des substrats de Si dopé « p ». Les couches minces étudiées sont celles déjà mentionnées plus tôt dans ce chapitre, à savoir a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}. Pour tous les échantillons étudiés, la pression totale des gaz (argon et azote) a été fixée à 1 Pa dans la chambre de dépôt. De plus, la puissance appliquée à la cible est de 250 W et le temps de dépôt est de 10 minutes. Les substrats ont été montés en électrodes conformément à ce qui a été décrit dans le chapitre II-B-3-b.

III.B.1.a. Sans radiofréquence (RF) avec ou sans prétraitement électrochimique cathodique (PEC)

➤ Voltampérométrie cyclique avant PEC

Après l'élaboration des couches minces d'a-CN_x et leur montage en électrodes, la première étape de la caractérisation électrochimique de ces couches consiste à étudier leur réponse vis-à-vis d'un système redox. Nous avons utilisé pour cela le couple redox réversible ferri-ferrocyanure [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Ce couple subit un transfert monoélectronique par sphère externe même s'il est connu pour sa sensibilité à l'état de surface de l'électrode [5].

La Figure III-7 montre les voltampérogrammes des électrodes a-CN_x déposées sur Si dopé « p » dans une solution aqueuse de 10 mM de ferri-ferrocyanure + 0,5 M KCl pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Ces électrodes n'ont subi aucun traitement préalable après leur élaboration dans le réacteur de dépôt.

Pour toutes les électrodes, on enregistre des voltampérogrammes présentant un pic anodique et un pic cathodique. En effet, en polarisation anodique, on enregistre une

augmentation progressive de la densité de courant qui traduit le déroulement de la réaction d'oxydation suivante :

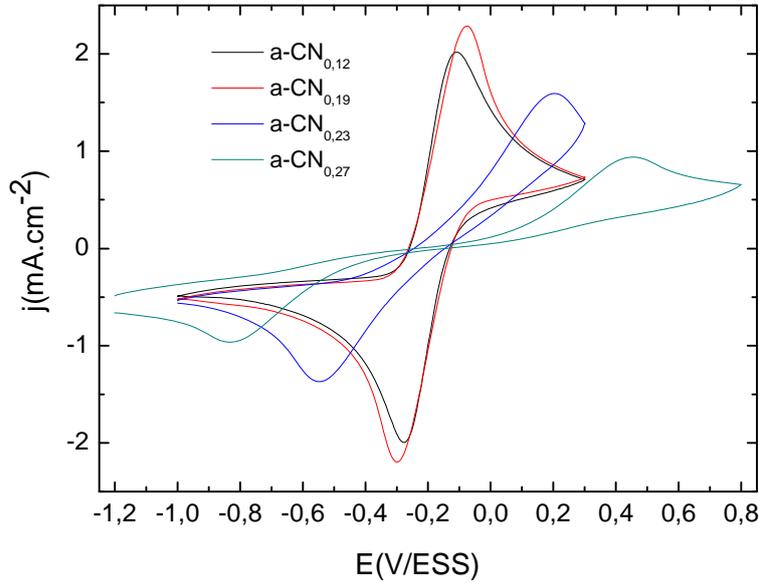


Figure III-7 : Voltampérogrammes obtenus sur des électrodes d' $a\text{-CN}_x$ ($a\text{-CN}_{0,12}$, $a\text{-CN}_{0,19}$, $a\text{-CN}_{0,23}$ et $a\text{-CN}_{0,27}$) déposées sans RF sur Si dopé « p » avant PEC dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M. $V_b = 50 \text{ mV/s}$. Réf: ESS. CE : grille de Pt.

En polarisation cathodique, nous assistons au déroulement de la réaction de réduction :



Les différences de potentiel ΔE_p séparant les deux pics ont été calculées, corrigées de l'effet de chute ohmique et résumées dans le tableau suivant :

| Electrodes | $a\text{-CN}_{0,12}$ | $a\text{-CN}_{0,19}$ | $a\text{-CN}_{0,23}$ | $a\text{-CN}_{0,27}$ |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_p brut avant PEC (en mV) | 169 | 222 | 749 | 1380 |
| ΔE_p corrigé avant PEC (en mV) | 144 | 189 | 730 | 1369 |

Tableau III-2 : Valeurs de ΔE_p mesurées sur différentes électrodes d' $a\text{-CN}_x$ déposées sans RF sur Si dopé « p » avant PEC. La valeur de la résistance utilisée pour la correction de chute ohmique est de 10Ω .

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de ΔE_p corrigées augmentent de 144 mV à 1369 mV lorsque la stoechiométrie par atome de carbone passe de $x = 0,12$ à $x = 0,27$. De telles valeurs dénotent un transfert d'électron quasi-réversible à l'interface $a\text{-CN}_x$ /solution comparativement à celle d'un transfert d'électron dit réversible (ou rapide) selon la théorie de

la voltampérométrie cyclique pour lequel $\Delta E_p = 59 \text{ mV}$ pour un système redox réversible mono-électronique à la température de 25°C . Elles permettent donc également d'observer que la réactivité électrochimique des couches minces d'a-CN_x diminue quand le taux d'azote atomique augmente dans ces matériaux.

A partir de ces valeurs de ΔE_p , on a calculé la constante standard apparente hétérogène de vitesse de la réaction de transfert d'électron k^0 (toujours noté ainsi dans la suite du texte) pour le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en utilisant l'équation suivante :

$$k^0 = \psi \sqrt{\pi D_{ox} \frac{a}{\gamma^\alpha}} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Avec $a = \frac{nFV_b}{RT}$ et $\gamma = \frac{D_{ox}}{D_{red}}$ (Eq. III-4)

- ψ est une fonction tabulée dans les références [6-7] en fonction de la valeur de ΔE_p .
- α est le coefficient de transfert de charge pour la réaction redox considérée. Ici, $\alpha = 0,5$.
- D_{ox} et D_{red} sont les coefficients de diffusion pour l'oxydant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et le réducteur $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. D'après la littérature, $D_{ox} = (7,26 \pm 0,011) 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{red} = (6,67 \pm 0,014) 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour des concentrations de KCl comprises entre 0,1 M et 1 M et des concentrations en ferri/ferro comprises entre 0,61 mM et 6,36 mM à 25°C [8].
- V_b : vitesse de balayage du potentiel (ici $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$).
- n : nombre d'électrons mis en jeu (ici 1).
- F : constante de Faraday (soit $96\,486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- R : constante des gaz parfaits (soit $8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- T : température (soit $298,15 \text{ K}$)

Les valeurs de k^0 sont calculées pour les échantillons a-CN_{0,12} et a-CN_{0,19} et représentées dans le tableau ci-dessous. Le calcul de k^0 fondé sur les Equations III-3 et III-4 ne peut en effet pas être exploité pour des couples trop lents puisque la fonction ψ n'est tabulée dans les références [6-7] que pour des valeurs de ΔE_p inférieures ou égales à 212 mV.

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| k^0_{CV} avant PEC ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$) | $1,57 \cdot 10^{-3}$ | $9,79 \cdot 10^{-4}$ | ----- | ----- |

Tableau III-3 : Valeurs de k^0 déterminées par CV pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé «p» avant PEC.

Sur la Figure III-7, le rapport des densités de courant de pic anodique et cathodique a également été calculé pour chacune des quatre électrodes d'a-CN_x (voir Tableau III-4).

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $j_{pa} / j_{pc} $ avant PEC | 1,01 | 1,04 | 1,16 | 0,97 |

Tableau III-4 : Valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesurées sur les Figures III-7 et III-11 pour différentes électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées sans RF sur Si dopé «p» avant PEC.

Ces valeurs sont toutes assez proches de 1 sauf peut-être pour a-CN_{0,23} et confirment de ce fait le caractère quasi-réversible du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

➤ **SIE avant PEC**

Dans cette partie, l'influence de taux d'azote sur la réactivité électrochimique globale des couches minces d'a-CN_x a été étudiée à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant à nouveau comme sonde redox le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. La procédure suivie a consisté à réaliser un spectre d'impédance après chacune des expériences de voltampérométrie relatives ci-dessus.

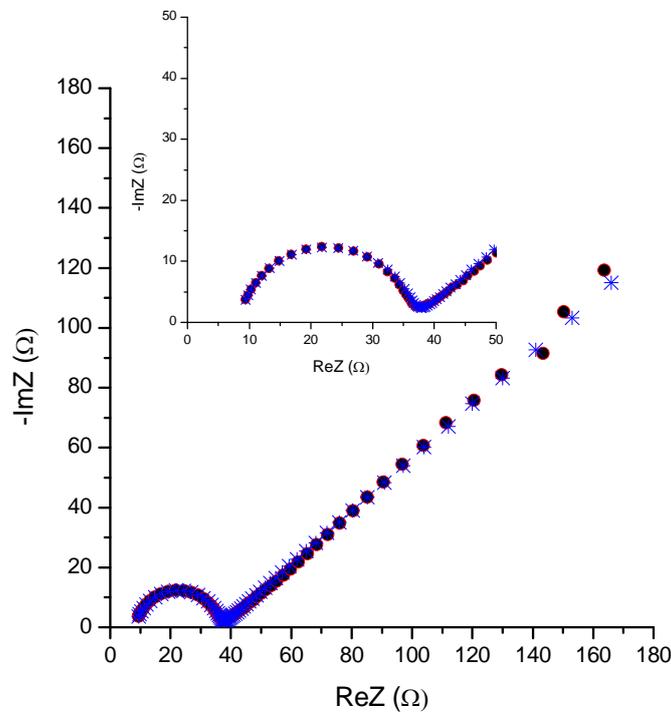


Figure III-8 : Diagrammes d'impédance en milieu ferri-ferrocyanure $10^{-2} M + \text{KCl } 0,5 M$ obtenu sur une électrode d'a-CN_{0,19} déposée sans RF sur un substrat de Si dopé «p» avant PEC. ●) points expérimentaux, X) points ajustés.

On se place pour cela au potentiel d'abandon du système redox ferri-ferrocyanure (-0,2 V/ESS). Le domaine de fréquences exploité, compris entre 50 kHz et 10 mHz, nous permet de visualiser les différentes composantes du spectre d'impédance attendu, dont un exemple typique est montré sur la Figure III-8. Ce spectre d'impédance se décompose en deux parties essentielles, une boucle capacitive en hautes fréquences légèrement aplatie et une portion linéaire avec une pente présentant une valeur proche de l'unité en basses fréquences, caractéristique d'une impédance de diffusion de type Warburg. Un écart au comportement idéal peut résulter notamment d'une distribution de la réactivité interfaciale. La limite haute-fréquence des diagrammes tracés correspond à la valeur de la résistance de l'électrolyte. Celle-ci est ainsi estimée à 8 Ω sur la Figure III-8. Le diamètre de la boucle capacitive donne accès à la résistance de transfert de charge électronique, qui est inversement proportionnelle à la constante standard de vitesse de transfert d'électron k_0 pour le couple redox considéré.

En vue d'étayer l'interprétation des résultats de mesures d'impédance portant notamment sur l'influence du contenu en azote, on a procédé à l'ajustement de ces spectres d'impédance à l'aide d'un circuit équivalent correspondant au fonctionnement et aux propriétés attendues de l'interface électrode a-CN_x/solution électrolytique considérée en présence d'un couple redox (le couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ en l'occurrence dans notre étude). Le circuit électrique équivalent ainsi retenu est représenté sur la Figure III-9.

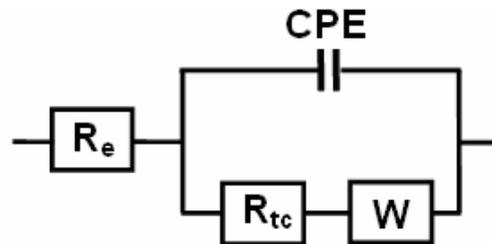


Figure III-9 : Circuit équivalent pour l'interface électrode a-CN_x/solution électrolytique considérée en présence du couple redox ferri/ferro.

Les composants apparaissant dans ce circuit sont la résistance d'électrolyte, la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg relative au phénomène de diffusion et un élément de phase constante (CPE). En conséquence, les paramètres d'ajustement sont :

R_e : résistance de l'électrolyte (Ω)

R_{tc} : résistance de transfert de charge (Ω)

R_d : résistance de diffusion (Ω)

τ : constante de temps de l'impédance de Warburg (s)

n_w : exposant de l'impédance de Warburg (sans unité)

Q : CPE ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n(\text{CPE})-1}$)

n_{CPE} : exposant du CPE (sans unité)

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

$$Z = R_e + \left(\frac{1}{Q(j\omega)^{n_{\text{CPE}}} + \frac{1}{R_{tc} + (R_d \frac{th(j\omega\tau)^{n_w}}{(j\omega\tau)^{n_w}})}} \right) \quad (\text{Eq. III-5})$$

Cette démarche d'ajustement des spectres expérimentaux permet notamment d'accéder à la résistance de transfert de charge. La densité de courant d'échange i_0 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 :

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_{tc}} \quad (\text{Eq. III-6})$$

Par ailleurs, en considérant une cinétique de réaction du premier ordre, le courant d'échange i_0 s'exprime selon :

$$i_0 = k^0 nF[C]S \quad (\text{Eq. III-7})$$

Ici, $[C]$ est la concentration volumique du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ et S est la surface de l'électrode de travail. La combinaison des deux équations ci-dessus fournit l'expression de la constante de vitesse k_0 :

$$k^0 = \frac{RT}{n^2 F^2 S R_{tc} [C]} \quad (\text{Eq. III-8})$$

L'ajustement du spectre d'impédance obtenu pour chacune des quatre électrodes a-CN_x testées ici à l'aide du logiciel Simadv32k élaboré par P. Rousseau (LISE) a permis la détermination de k^0 (voir Tableau III-5).

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_{tc} (Ω) | 30 | 28 | 382 | 650 |
| k⁰_{SIE} avant PEC (cm.s⁻¹) | 7,05 10 ⁻⁴ | 6,60 10 ⁻⁴ | 5,53 10 ⁻⁵ | 3,25 10 ⁻⁵ |

Tableau III-5 : Valeurs de k^0 déterminées par SIE pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé «p» avant PEC.

Conformément à ce qui a été obtenu avec la voltampérométrie cyclique, la valeur de la résistance de transfert de charge électronique augmente quand le taux d'azote augmente. En effet, pour a-CN_{0,12} et a-CN_{0,19}, la valeur de cette dernière est proche de 30 Ohms alors qu'elle atteint 650 Ohms pour a-CN_{0,27}. En conséquence, le calcul de la constante standard de vitesse de transfert d'électron montre une décroissance drastique de celle-ci lorsque le pourcentage d'azote augmente dans le matériau (voir Tableau III-5). Il faut également noter que les valeurs de k^0 déterminées par SIE sont comparables à celles déterminées par CV. Les faibles écarts observés peuvent s'expliquer par une relative imprécision dans la mesure des ΔE_p et/ou en raison d'une évolution de la surface des électrodes entre les mesures de CV et de SIE.

➤ **PEC**

Dans le but d'améliorer la réactivité électrochimique des électrodes a-CN_x, nous avons cherché à exploiter un prétraitement électrochimique mis au point au laboratoire LISE au cours d'un précédent travail de thèse. Il avait alors été démontré que celui-ci permettait de ramener la valeur de ΔE_p à une valeur proche des 59 mV prévus pour un système redox réversible mono-électronique. Ce PEC consiste à appliquer aux électrodes de travail un balayage de potentiel par voltampérométrie cyclique [9-10] (voir Figure III-10) pendant lequel la principale réaction électrochimique attendue à la surface de l'électrode d'a-CN_x est la réaction de dégagement de l'hydrogène :

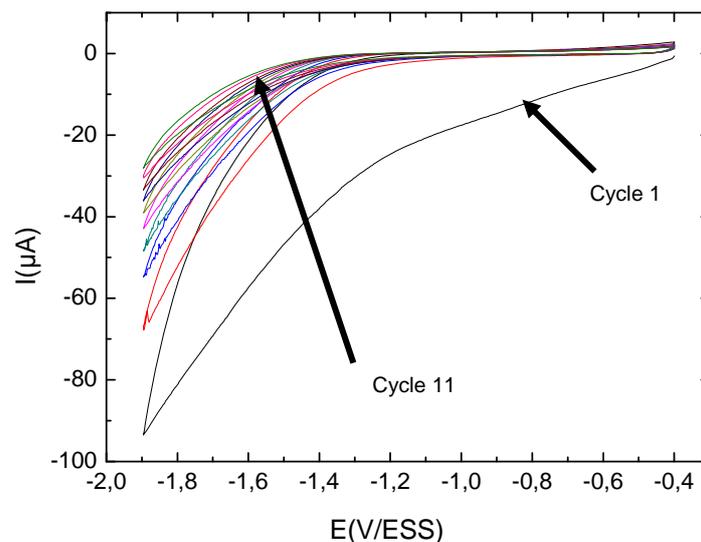


Figure III-10 : Voltampérogrammes consécutifs constituant un PEC d'une électrode d'a-CN_{0,19} déposée sans RF sur Si dopé «p» dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M. $V_b = 50$ mV/s. Réf: ESS. CE: grille de Pt.



La Figure III-10 ci-dessus montre le voltampérogramme obtenu lors du PEC d'une électrode d'a-CN_{0,19}. Il est constitué de 11 cycles consécutifs de balayage de potentiel entre -1,9 et 0,4 V/ESS effectués dans une solution aqueuse de H₂SO₄ (0,5 M) à une vitesse de balayage de 50 mV/s. Sur cette Figure, on peut effectivement observer un courant faradique cathodique dont la valeur, mesurée par exemple au potentiel d'inversion de -1,9 V/ESS, décroît substantiellement d'un cycle au suivant tout au long des 11 cycles du PEC. Ces observations sont vérifiées quelle que soit la composition chimique des films d'a-CN_x prétraités. La densité de charge faradique cathodique mesurée sous l'ensemble des voltampérogrammes observés sur la Figure III-10 est d'approximativement 12,9 mC.cm⁻². Cependant, il faut noter qu'un PEC défini comme celui de la Figure III-10 (soit 11 cycles entre -0,4 V et -1,9 V/ESS à 50 mV/s) consomme une densité de charge cathodique dont la valeur est d'environ 9,5 mC.cm⁻² quelle que soit la stoechiométrie de l'échantillon d'a-CN_x prétraité (voir Tableau III-6).

| électrode | Q (mC) | S (cm ²) | Q (mC/cm ²) |
|----------------------|--------|----------------------|-------------------------|
| a-CN _{0,12} | 4,95 | 0,63 | 7,85 |
| a-CN _{0,19} | 9,29 | 0,72 | 12,90 |
| a-CN _{0,23} | 6,24 | 0,63 | 9,90 |
| a-CN _{0,27} | 5,84 | 0,63 | 9,26 |

Tableau III-6 : Valeurs de la charge cathodique de PEC pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé «p».

Dans la littérature, on ne trouve pas d'explication unanimement acceptée de l'effet de ce PEC sur la réactivité électrochimique des matériaux a-CN_x. Dans un premier temps, on peut penser que la réduction du proton, qui a pour conséquence l'augmentation du pH interfacial, va probablement influencer la nature des groupements chimiques de surface (par exemple en favorisant l'addition d'eau sur des liaisons carbone-carbone ou carbone-azote insaturées), et ainsi permettre l'amélioration de la réponse électrochimique. Cependant, une étude réalisée au LISE sur des couches similaires a montré que le nombre de liaisons N-Csp³ présentes à la surface de l'électrode avant PEC diminuait nettement après PEC alors qu'une évolution inverse était observée pour les liaisons N=Csp². Ceci justifie effectivement une amélioration de la réactivité électrochimique de ces électrodes puisque le transfert d'électron se produit plus favorablement sur les zones graphitiques, i.e. riches en Csp². Le PEC a pour autre effet d'entraîner une baisse significative du contenu superficiel en azote atomique à la

suite de la réduction vraisemblable de l'azote hybridé sp^3 en ammoniacque, un gaz soluble dans l'eau, ce qui peut avoir pour effet de produire des voltampérogrammes bruités.

➤ **Voltampérométrie cyclique après PEC**

Après ce PEC, l'étape suivante de la caractérisation électrochimique de nos couches a consisté à étudier à nouveau leur réponse par voltampérométrie cyclique dans la même solution de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ afin de comparer les différentes valeurs de ΔE_p , k^0 et $j_{pa} / |j_{pc}|$ obtenues après PEC avec celles obtenues avant pour chacune de nos quatre électrodes d'a-CN_x (voir Figure III-11).

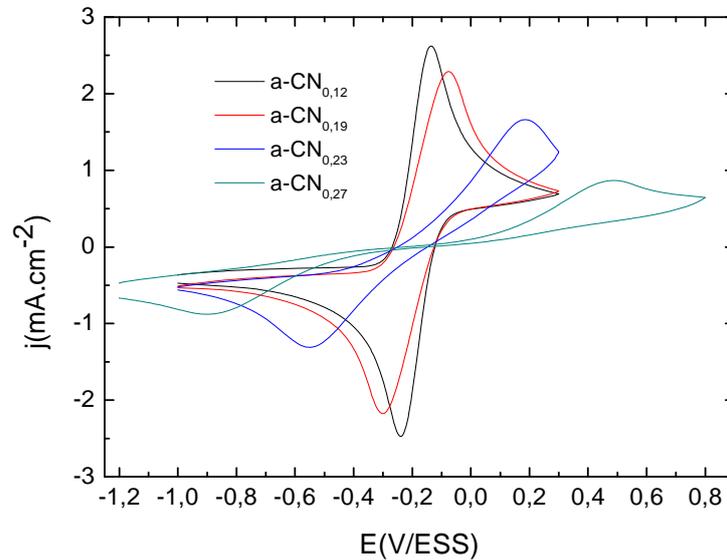


Figure III-11 : Voltampérogrammes obtenus sur des électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées sans RF sur Si dopé « p » après PEC dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, $V_b = 50\text{mV/s}$. Réf : ESS. CE : grille de Pt.

Les différences de potentiel de pic ΔE_p obtenues après le prétraitement cathodique et après la correction de la chute ohmique sont calculées (voir tableau III-7).

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_p brut après PEC (en mV) | 102 | 222 | 736 | 1280 |
| ΔE_p corrigé après PEC (en mV) | 70 | 189 | 717 | 1268 |

Tableau III-7 : Valeurs de ΔE_p mesurées sur différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé «p» après PEC. La valeur de la résistance utilisée pour la correction de chute ohmique est de 10 Ω .

Par rapport aux valeurs du tableau III-2, on remarque que le PEC entraîne une diminution sensible des valeurs de ΔE_p pour toutes les électrodes d'a-CN_x sauf pour

l'électrode a-CN_{0,19}. La meilleure réactivité est obtenue sur l'échantillon d'a-CN_{0,12}. En effet la valeur de ΔE_p pour l'électrode d'a-CN_{0,12} traitée est égale à 70 mV alors qu'avant traitement, elle valait 144 mV.

Ces valeurs corrigées et non corrigées de ΔE_p obtenues après PEC sont tracées sur la Figure III-12 afin d'être comparées avec celles obtenues avant le PEC.

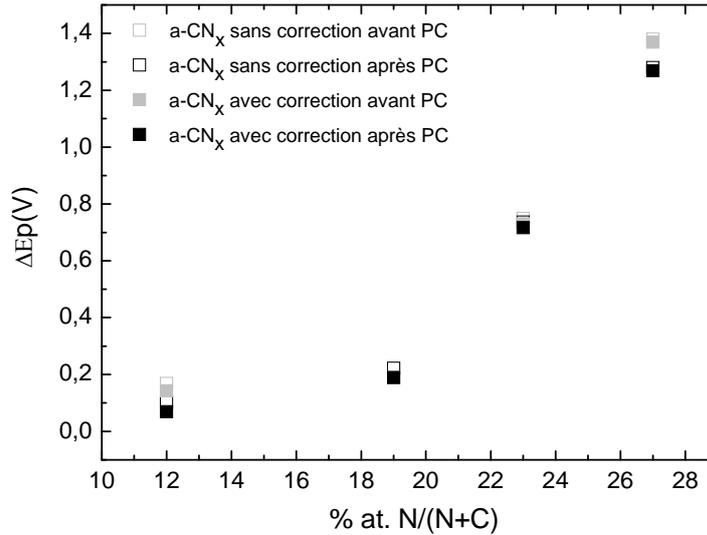


Figure III-12 : Comparaison des valeurs de ΔE_p avant et après le PEC mesurées sur des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » sans RF.

D'après cette Figure, il apparaît clairement que le PEC améliore sensiblement la réactivité électrochimique de presque toutes les électrodes testées sans toutefois modifier ni l'ordre ni la tendance de réactivité de ces électrodes par rapport à leur stoechiométrie. La constante k^0 du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ a été calculée à nouveau pour chacune de ces électrodes à l'aide des Equations III-3 et III-4 et des valeurs de ΔE_p répertoriées dans le tableau III-7 et tracées sur la Figure III-12 (voir Tableau III-8).

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| k^0_{CV} après PEC (cm.s⁻¹) | 1,53 10 ⁻² | 9,79 10 ⁻⁴ | ----- | ----- |

Tableau III-8 : Valeurs de k^0 déterminées par CV pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « p » après PEC.

Le tableau III-9 ci-dessous montre le rapport entre les densités de courant de pic anodique et cathodique $j_{pa} / |j_{pc}|$ déterminées à partir des voltampérogrammes obtenus sur les différentes électrodes a-CN_x après le PEC (voir Figure III-11).

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| j_{pa} / j_{pc} après PEC | 1,06 | 1,04 | 1,29 | 0,98 |

Tableau III-9 : Valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesurées sur les Figures III-7 et III-11 pour différentes électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées sans RF sur Si dopé «p» après PEC.

Les pics anodique et cathodique sont assez symétriques, ce qui fait que le rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ est à nouveau très proche de 1 dans tous les cas, sauf peut-être à nouveau pour a-CN_{0,23}. On peut noter aussi une légère augmentation de ce rapport après le PEC.

➤ **SIE après PEC**

Comme dans le cas des tests réalisés avant PEC, les tests réalisés par voltampérométrie cyclique des électrodes prétraitées ont été suivis de tests réalisés par SIE. Les valeurs de résistance de transfert de charge extraites de l'ajustement des spectres d'impédance à l'aide du modèle présenté précédemment (voir Figure III-9 et Eq. III-5) et celles de k^0 correspondantes calculées à partir des Equations III-6 à III-8 sont répertoriées dans le Tableau III-10.

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_{tc} (Ω) | 1,24 | 29,1 | 334 | 485 |
| k⁰_{SIE} après PEC (cm.s⁻¹) | 1,70 10 ⁻² | 6,35 10 ⁻⁴ | 6,33 10 ⁻⁵ | 4,35 10 ⁻⁵ |

Tableau III-10 : Valeurs de k^0 déterminées par SIE pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé «p» après PEC.

Par comparaison avec les valeurs de k^0 obtenues par SIE sur les électrodes non prétraitées (voir Tableau III-5), il apparaît que le PEC a un effet bénéfique sur la réactivité électrochimique de chacune des électrodes testées.

III.B.1.b. Avec RF avec et sans PEC

Dans cette étude, des dépôts d'a-CN_x ont été réalisés en utilisant à nouveau comme technique la pulvérisation cathodique magnétron réactive. A la différence des couches minces d'a-CN_x étudiées dans la partie III-B-1-a, celles-ci ont été réalisées tout en soumettant le substrat à la radiofréquence avec une puissance RF de 100 W pendant toute la durée du dépôt soit 10 minutes (tout en maintenant la puissance dc à 250 W).

Dans de telles conditions, le dépôt est réalisé simultanément avec un léger processus d'abrasion (etching) du film déposé. Ceci permet une réorganisation et/ou une évolution du film en cours de dépôt. Il est par conséquent prévisible que la microstructure des films peut être différente de ce qu'elle serait en l'absence de la RF, ce qui va vraisemblablement influencer les propriétés électriques et électrochimiques des couches minces d'a-CN_x ainsi produites. Afin de tester cette hypothèse, une étude de leur réactivité électrochimique a été réalisée en exploitant à nouveau la démarche expérimentale et son exploitation rapportées dans la partie III.B.1.a pour des couches minces d'a-CN_x déposées en l'absence de RF.

➤ Voltampérométrie cyclique avant et après PEC

La Figure III-13 ci-dessous montre le comportement électrochimique des électrodes a-CN_x déposées sur Si dopé « p » par pulvérisation cathodique magnétron réactive avec RF avant et après PEC.

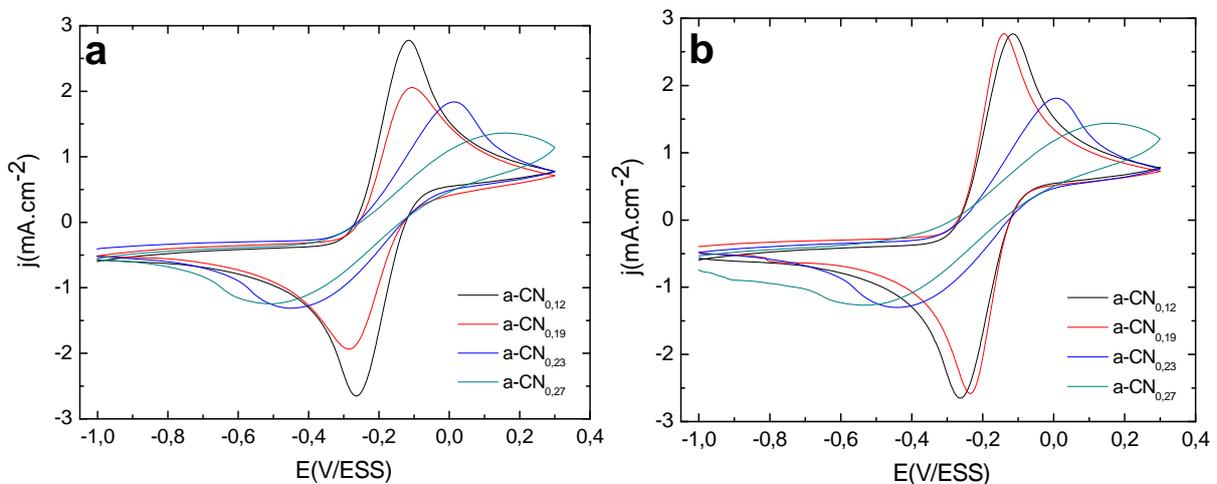


Figure III-13 : Voltampérométrie obtenue sur des électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées avec RF sur Si dopé « p » dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, V_b = 50 mV/s. a) avant, b) après PEC.

Dans cette étape, on a suivi la même stratégie d'exploitation de ces voltampérogrammes qu'auparavant dans ce chapitre. Ainsi, les valeurs de ΔE_p ont été calculées dans le but d'identifier une éventuelle influence de la radiofréquence sur la réactivité des électrodes d'a-CN_x ayant subi ou non un PEC. Le graphe ci-dessous montre toutes les valeurs de ΔE_p calculées après correction de chute ohmique pour chacune des quatre électrodes à différents taux d'azote.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_p corrigé avant PEC (en mV) | 119 | 149 | 441 | 654 |
| ΔE_p corrigé après PEC (en mV) | 119 | 57 | 441 | 672 |

Figure III-14 : Comparaison des valeurs de ΔE_p mesurées sur différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé «p» avant et après PEC. La valeur de la résistance utilisée pour la correction de chute ohmique est de 10 Ω.

Ce tableau, tout comme le graphe montrant l'évolution de ΔE_p en fonction du contenu atomique en azote dans la couche mince (voir Figure III-15), montre comme précédemment (voir Figure III-12) que ΔE_p augmente avec la stoechiométrie de la couche mince d'a-CN_x.

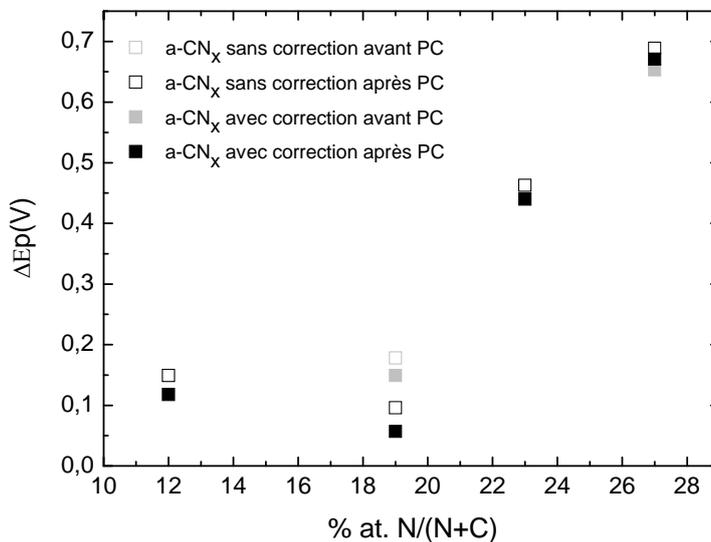


Figure III-15 : Comparaison des valeurs de ΔE_p avant et après le PEC mesurées sur des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » avec RF.

D'après ce graphe, on remarque que les valeurs de ΔE_p n'ont pas été changées suite au PEC des échantillons d'a-CN_{0,12} et d'a-CN_{0,23}. Par contre, la valeur de ΔE_p pour a-CN_{0,19} a été abaissée de près de 92 mV.

Si on compare les valeurs de ΔE_p obtenues en fonction de l'utilisation ou pas de la radiofréquence pendant la phase de dépôt, on note que les valeurs de ΔE_p calculées en cas de dépôt avec radiofréquence sont inférieures à celles obtenues avec les conditions de dépôts sans radiofréquence. Ceci montre bien que la radiofréquence appliquée au substrat au moment du dépôt influe favorablement sur le comportement électrochimique des électrodes d'a-CN_x. Cet effet bénéfique de la RF appliquée au substrat pendant le dépôt apparaît de surcroît nettement plus important que celui attribué au PEC.

Le tableau III-11 donne les valeurs k^0 calculées à l'aide des formules adéquates (voir Equations III-3 et III-4) lorsque les valeurs de ΔE_p le permet et confirme ainsi les observations résultant de l'exploitation des valeurs des différences de potentiels de pic.

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| k⁰_{CV} avant PEC (cm.s⁻¹) | 2,39 10 ⁻³ | 1,50 10 ⁻³ | ----- | ----- |
| k⁰_{CV} après PEC (cm.s⁻¹) | 2,39 10 ⁻³ | ----- | ----- | ----- |

Tableau III-11 : Valeurs de k^0 déterminées par CV pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé « p » avant ou après PEC.

L'examen des voltampérogrammes de la Figure III-13 montre également que dans la majorité des cas, les pics anodiques et cathodiques sont symétriques, ce qui fait que le rapport entre les densités de courant de pic anodique et cathodique $j_{pa} / |j_{pc}|$ est presque toujours égal à 1 avec une légère augmentation après le PEC.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| j_{pa} / j_{pc} avant PEC | 1,04 | 1,05 | 1,35 | 1,09 |
| j_{pa} / j_{pc} après PEC | 1,04 | 1,07 | 1,35 | 1,13 |

Tableau III-12 : Valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesurées sur la Figure III-13 pour différentes électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées avec RF sur Si dopé « p » avant et après PEC.

Cela dit, l'électrode d'a-CN_{0,23} présente à nouveau une valeur assez nettement supérieur à 1 pour ce rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$, comme cela a déjà été observé dans les tableaux III-4 et III-9 relatifs respectivement à des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » sans RF, avant et après PEC.

➤ **SIE avant et après PEC**

Les tests de SIE conduits immédiatement après les tests de CV ont produit des spectres d'impédance tous identiques en termes d'allure à celui représenté sur la Figure III-8. L'extraction des valeurs de résistance de transfert de charge à l'aide de l'ajustement de ces spectres d'impédance à l'aide du modèle présenté précédemment (voir Figure III-9 et Eq. III-5) et celles de k^0 correspondantes calculées à partir des Equations III-6 à III-8 sont répertoriées dans le Tableau III-13.

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_{tc} avant PEC (Ω) | 11,2 | 28,8 | 104 | 250 |
| k⁰_{SIE} avant PEC (cm.s⁻¹) | 2,12 10 ⁻³ | 6,43 10 ⁻⁴ | 1,78 10 ⁻⁴ | 8,45 10 ⁻⁵ |
| R_{tc} après PEC (Ω) | 10,4 | 1,28 | 110 | 221 |
| k⁰_{SIE} après PEC (cm.s⁻¹) | 2,29 10 ⁻³ | 1,45 10 ⁻² | 1,68 10 ⁻⁴ | 9,55 10 ⁻⁵ |

Tableau III-13 : Valeurs de k^0 déterminées par SIE pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé «p» avant ou après PEC.

Une première observation permet de constater que la plupart de ces valeurs sont supérieures à celles qui leur correspondent parmi les électrodes d'a-CN_x déposées sans RF, confirmant ainsi à nouveau l'effet manifestement bénéfique de la radiofréquence sur la réactivité électrochimique de ces électrodes a-CN_x. Font exception à cette tendance les électrodes a-CN_{0,19} sans PEC et a-CN_{0,12} avec PEC.

➤ **PEC**

La conversion des électrodes obtenues après dépôt en électrodes pré-traitées a été réalisée à l'aide d'un PEC identique à celui représenté sur la Figure III-6. Les densités de charges coulombiennes utilisées pendant le PEC de chacune des quatre électrodes d'a-CN_x ont été calculées comme décrit précédemment (voir tableau III-14).

| %N ₂ | Q (mC) | S (cm ²) | Q (mC/cm ²) |
|----------------------|--------|----------------------|-------------------------|
| a-CN _{0,12} | 22,41 | 0,56 | 40,01 |
| a-CN _{0,19} | 64,05 | 0,72 | 88,95 |
| a-CN _{0,23} | 6,96 | 0,72 | 9,66 |
| a-CN _{0,27} | 137,64 | 0,63 | 218,47 |

Tableau III-14 : Valeurs de la charge cathodique de PEC pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé «p».

Par comparaison avec le tableau III-6, il ressort de ce tableau que les densités de charges coulombiennes utilisées lors du prétraitement d'électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » en présence de la radiofréquence sont multipliées par un facteur allant de 5 à 24 selon l'électrode considérée. L'électrode d'a-CN_{0,23} produite avec RF se distingue cependant à nouveau ici puisque la charge utilisée ici pour son PEC est à peu près identique à celle utilisée pour le PEC de l'électrode d'a-CN_{0,23} produite sans RF (voir tableau III-6).

III.B.1.c. Résumé et conclusions

Il ressort plusieurs conclusions intéressantes de cette étude électrochimique d'électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » avec ou sans RF et ayant subi ou non un PEC (16 combinaisons possibles compte tenu des quatre formulations en nitrure de carbone exploitées, à savoir a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} a-CN_{0,27}). Il est d'abord établi par voltampérométrie cyclique que le couple ferri-ferrocyanure présente un comportement électrochimique quasi-réversible sur la totalité de ces électrodes. En effet, tous les voltampérogrammes obtenus présentent à la fois un pic anodique et un autre cathodique qui sont cependant séparés par des différences de potentiel de pic la plupart du temps très supérieurs aux 59 mV attendus pour un couple réversible, et donc rapide, à 25°C. Cette technique a aussi permis de constater que généralement, plus la stoechiométrie en azote d'une électrode est élevée, plus cette dernière aura une réactivité électrochimique faible. Cependant, la voltampérométrie cyclique ne permet pas de déterminer la constante standard de vitesse de transfert d'électron à partir de ΔE_p pour la totalité de ces électrodes, à l'inverse de la spectroscopie d'impédance électrochimique. A travers l'ajustement des spectres obtenus et l'extraction de la résistance de transfert de charge, cette dernière technique a ainsi permis certes de confirmer l'effet bénéfique d'un prétraitement électrochimique cathodique (PEC)

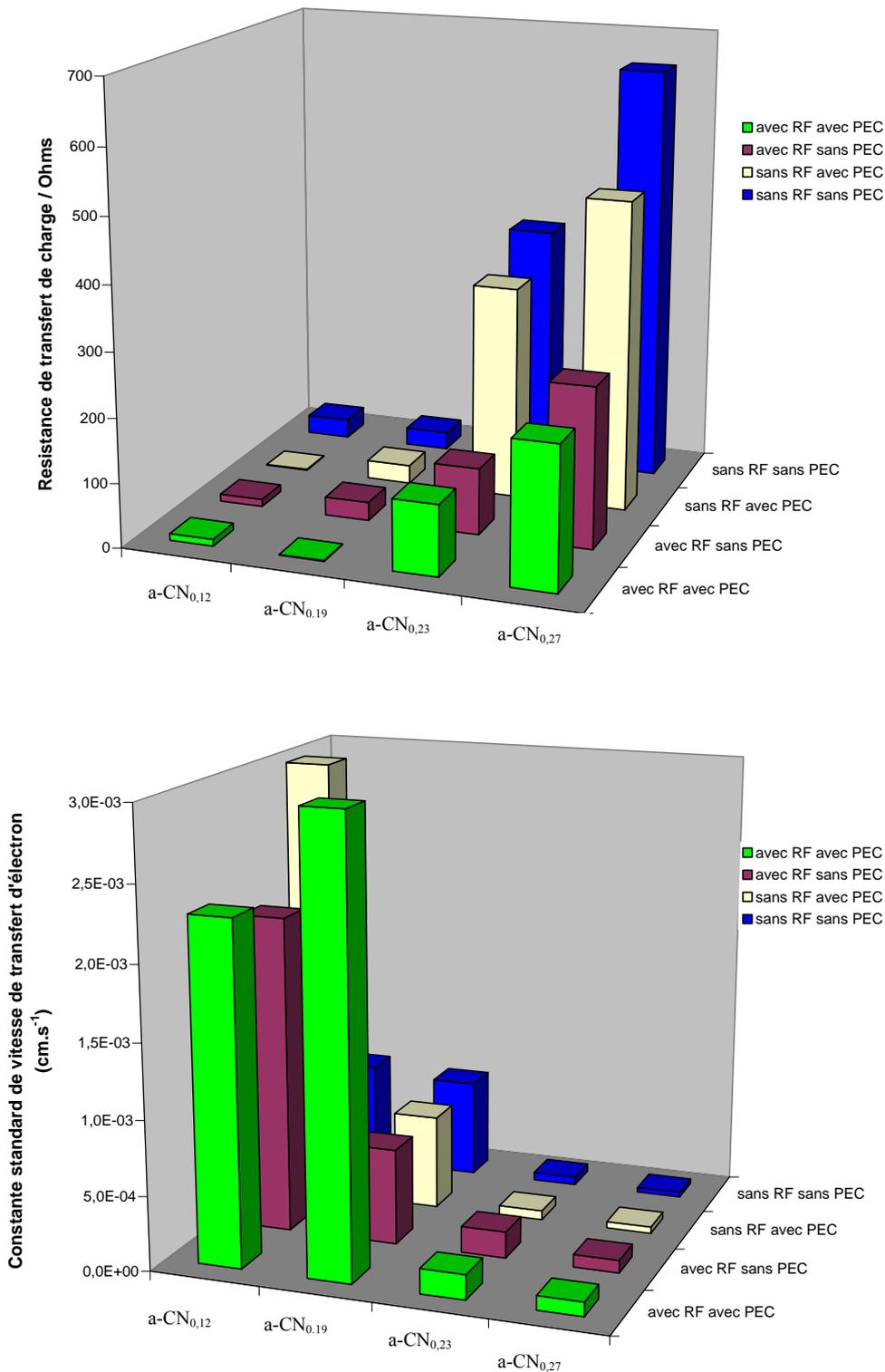


Figure III-16 : Graphique récapitulatif montrant la variation de a) R_{ct} , b) k^0 du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ déterminée par SIE, sur des électrodes d'a-CN_x déposées avec ou sans RF sur Si dopé « p » avec ou sans PEC.

déjà exploité au laboratoire, mais aussi de mettre en évidence un effet considérablement plus efficace de l'application de la radiofréquence au porte-échantillon pendant le dépôt sur la

réactivité électrochimique des électrodes d'a-CN_x ainsi produites. Les valeurs de k^0 les plus élevées sont celles correspondant à a-CN_{0,12} sans RF avec PEC et a-CN_{0,19} avec RF et PEC.

Les autres paramètres d'ajustements de ces spectres d'impédance ne montrent pas de dépendance évidente vis-à-vis de la stoechiométrie de ces couches minces, du prétraitement électrochimique cathodique ou encore de l'utilisation de la radiofréquence lors de la phase de dépôt. Il faut cependant noter que les exposants CPE et de Warburg sont proches de 1 et de 0,5 respectivement, conformément aux attentes.

L'autre particularité de ces électrodes produites avec RF réside dans la valeur élevée des densités de charge coulombienne consommées pendant le PEC. Celles-ci sont en effet de 5 à 22 fois plus importantes pour les couches minces déposées avec radiofréquence. L'électrode d'a-CN_{0,23} se distingue des autres de ce point de vue car la densité de charge requise pour son prétraitement est la même avec ou sans radiofréquence pendant le dépôt. Cette électrode présente également un comportement original du point de vue de la valeur du rapport des densités de courant de pic souvent nettement supérieure à 1, à l'inverse de ce qui est observé pour la valeur de ce rapport pour les autres électrodes.

Afin de vérifier l'effet éventuel et indirect du type de dopage, « n » au lieu de « p », sur la réactivité de nos électrodes d'a-CN_x, une étude en tout point identique à celle-ci a été réalisée sur Si dopé « n ».

III.B.2. Sur Si dopé « n »

III.B.2.a. Sans RF avant et après PEC

➤ *Voltampérométrie cyclique avant et après PEC*

Dans cette partie, l'étude de la réactivité électrochimique globale de couches minces d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » a été réalisée en suivant la même démarche que celle exploitée dans la partie III-B-1. Les paramètres de dépôt sont également inchangés. Dans un premier temps, des voltampérogrammes ont été obtenus toujours en présence du même couple redox test avant (voir Figure III-17a) et après PEC (voir Figure III-17b).

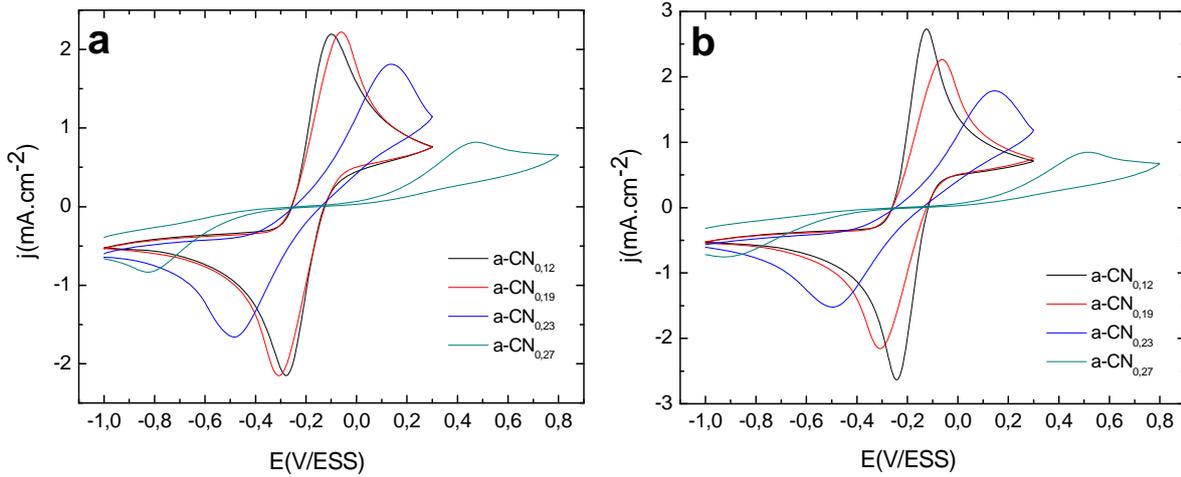


Figure III-17 : Voltampérommes obtenus sur des électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées sans RF sur Si dopé « n » dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, V_b = 50mV/s. a) avant, b) après PEC.

Les valeurs de ΔE_p correspondant aux électrodes d'a-CN_x avant et après PEC ont été mesurées sur tous ces voltampérommes puis corrigées de l'effet de chute ohmique comme cela avait déjà été sur Si dopé « p » (voir tableau III-15 et Figure III-18).

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_p corrigé avant le PEC (en mV) | 151,2 | 218 | 606 | 1292 |
| ΔE_p corrigé après le PEC (en mV) | 81,7 | 218 | 624 | 1263 |

Tableau III-15 : Comparaison des valeurs de ΔE_p mesurées sur différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « n » avant et après PEC. La valeur de la résistance utilisée pour la correction de chute ohmique est de 10 Ω

D'après ce graphe, on remarque à nouveau, comme dans le cas des électrodes d'a-CN_x produites sur Si dopé « p » (voir Tableaux III-2 et III-7), que ΔE_p augmente avec la stoechiométrie en azote des films d'a-CN_x. Le PEC entraîne une légère amélioration pour les électrodes a-CN_{0,12} et a-CN_{0,27} mais pas pour les électrodes a-CN_{0,19} et a-CN_{0,23} (voir Figure III-18). Si on compare les résultats obtenus sur les deux types de silicium sans RF, on note dans les deux cas que la valeur de ΔE_p la plus proche de la théorie pour un couple monoélectronique à 25 °C est obtenue sur l'échantillon a-CN_{0,12} avec PEC. A partir de la comparaison des Figures III-12 et III-18, on peut constater d'assez grandes similitudes tant au niveau des valeurs de ΔE_p que des comportements électrochimiques entre les électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » ou « n » sans RF.

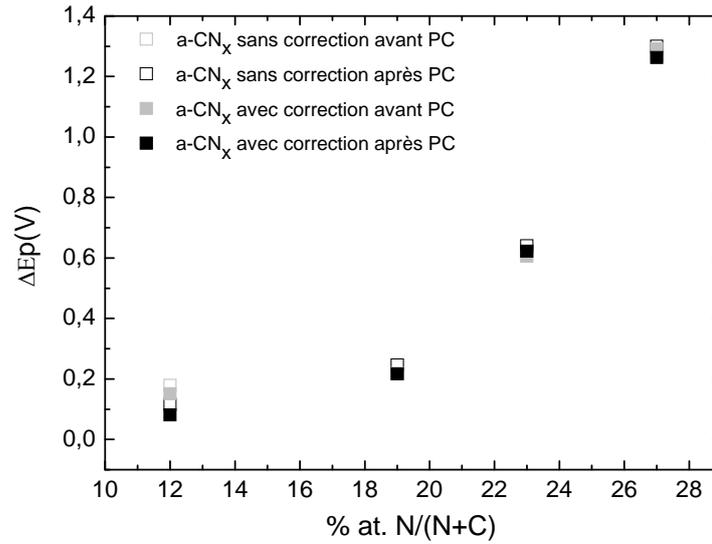


Figure III-18 : Comparaison des valeurs de ΔE_p avant et après le PEC mesurées sur des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » sans RF.

Le tableau III-16 montre le rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesuré pour chacun des voltampérogrammes obtenus avant et après le PEC (voir Figure III-17).

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $j_{pa} / j_{pc} $ avant le PEC | 1,02 | 1,03 | 1,09 | 0,98 |
| $j_{pa} / j_{pc} $ après le PEC | 1,03 | 1,04 | 1,17 | 1,54 |

Tableau III-16 : Valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesuré sur la Figure III-13 pour différentes électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées sans RF sur Si dopé « n » avant et après PEC.

Ces valeurs sont tout-à-fait comparables à celles répertoriées dans les tableaux III-4 et III-9 avec cependant des valeurs assez éloignées de 1 pour a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27} après PEC.

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| k^0_{CV} avant PEC (cm.s ⁻¹) | 1,44 10 ⁻³ | 6,46 10 ⁻⁴ | ----- | ----- |
| k^0_{CV} après PEC (cm.s ⁻¹) | 7,70 10 ⁻³ | 6,47 10 ⁻⁴ | ----- | ----- |

Tableau III-17 : Valeurs de k^0 déterminées par CV pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « n » avant ou après PEC.

Les constantes de vitesse k^0 ont pu être calculées à partir de la valeur de ΔE_p pour certaines de ces électrodes en utilisant à nouveau les Equations III-3 et III-4 (voir Tableau III-

17). Elles montrent les mêmes tendances que les constantes k^0 des Tableaux III-3 et III-8 relatifs à des électrodes déposées sur Si dopé « p ») et sont cohérentes avec les prévisions formulables à partir du Tableau III-15 : le PEC entraîne bien une légère amélioration pour l'électrode a-CN_{0,12} mais pas pour l'électrode a-CN_{0,19} (voir Figure III-18).

➤ **SIE avant et après PEC**

Des spectres d'impédance correspondant aux huit électrodes d'a-CN_x déjà testées par CV (voir Figure III-17) ont été également obtenus dans la même solution électrolytique aqueuse en présence du même couple redox et en utilisant les paramètres d'acquisition déjà utilisés pour produire le spectre de la Figure III-8. Tous ces spectres d'impédance présentent une allure identique à celle présentée sur la Figure III-8. Ils ont été ajustés à l'aide du modèle décrit précédemment (voir Figure III-9 et Eq. III-5) afin d'extraire notamment la résistance de transfert de charge qui elle-même a donné accès à la constante standard de transfert d'électron pour chacune des électrodes testées (voir Tableau III-18).

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_{tc} avant PEC (Ω) | 16,6 | 42,2 | 360 | 1390 |
| k⁰_{SIE} avant PEC (cm.s⁻¹) | 1,25 10 ⁻³ | 4,92 10 ⁻⁴ | 7,55 10 ⁻⁵ | 1,95 10 ⁻⁵ |
| R_{tc} après PEC (Ω) | 3,55 | 41,2 | 360 | 1567 |
| k⁰_{SIE} après PEC (cm.s⁻¹) | 5,85 10 ⁻³ | 5,05 10 ⁻⁴ | 7,55 10 ⁻⁵ | 1,73 10 ⁻⁵ |

Tableau III-18 : Valeurs de k^0 déterminées par SIE pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé « n » avant ou après PEC.

Ce tableau confirme d'une part les conclusions déjà extraites à partir de la voltampérométrie cyclique. Par ailleurs, il montre des évolutions de k^0 en fonction de la stoechiométrie et du PEC qui sont assez similaires à celles observées sur les Tableaux III-5 et III-10, ce qui indique que des électrodes d'a-CN_x déposées sans RF sur silicium dopé « n » ou « p » se comportent globalement de la même façon avec ou sans PEC. On peut cependant

noter que les valeurs de R_{tc} et donc de k^0 obtenues sur $a-CN_{0,27}$ déposée sur Si dopé « n » sont substantiellement plus élevées et plus basses respectivement que sur Si dopé « p ».

➤ **PEC**

Les électrodes d' $a-CN_x$ déposées sur Si dopé « n » sans RF ont été prétraitées à l'aide d'une procédure présentée sur la Figure III-10. La densité de charge cathodique consommée lors de ce prétraitement a été calculée pour chacune des quatre électrodes (voir Tableau III-19).

| %N ₂ | Q (mC) | S (cm ²) | Q (mC/cm ²) |
|----------------------|--------|----------------------|-------------------------|
| a-CN _{0,12} | 5,75 | 0,64 | 8,98 |
| a-CN _{0,19} | 5,50 | 0,64 | 8,59 |
| a-CN _{0,23} | 4,98 | 0,49 | 10,16 |
| a-CN _{0,27} | 4,16 | 0,49 | 8,48 |

Tableau III-19 : Valeurs de la charge cathodique de PEC pour différentes électrodes d' $a-CN_x$ déposées sans RF sur Si dopé « n ».

Les valeurs obtenues sont très proches de celles relatives aux électrodes d' $a-CN_x$ déposées sur Si dopé « p » sans RF.

III.B.2.b. Avec RF avec et sans PEC

➤ **Voltampérométrie cyclique avant et après PEC**

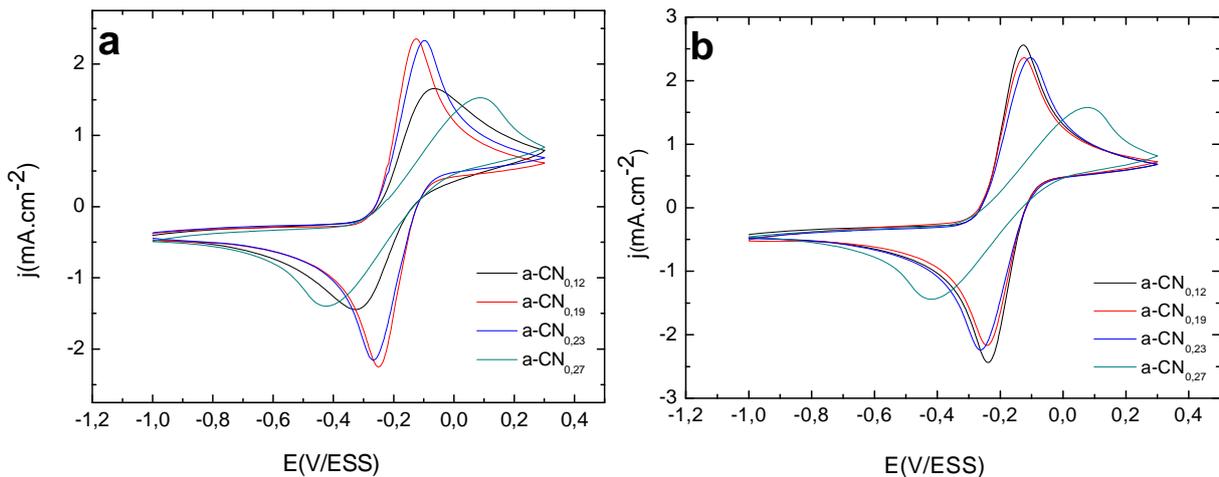


Figure III-19 : Voltampérométrie obtenue sur des électrodes d' $a-CN_x$ ($a-CN_{0,12}$, $a-CN_{0,19}$, $a-CN_{0,23}$ et $a-CN_{0,27}$) déposées avec RF sur Si dopé « n » dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, $V_b = 50mV/s$. a) avant, b) après PEC.

L'étude par voltampérométrie cyclique d'électrodes d' $a-CN_x$ déposées sur Si dopé « n » avec RF a produit les voltampérométries représentés sur la Figure III-19. Ceux-ci ont

conduit aux valeurs de ΔE_p répertoriées dans le Tableau III-20 et représentées sur la Figure III-20. On remarque d'après ce graphe que les valeurs de ΔE_p n'ont pas été franchement modifiées suite au PEC pour les électrodes d'a-CN_{0,19}, d'a-CN_{0,23} et d'a-CN_{0,27}. Par contre la valeur de ΔE_p pour a-CN_{0,12} anormalement élevée avant PEC a été baissée de 157 mV.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_p corrigé avant le PEC (en mV) | 246 | 87 | 134 | 478 |
| ΔE_p corrigé après le PEC (en mV) | 88,5 | 80,3 | 130 | 477 |

Tableau III-20 : Comparaison des valeurs de ΔE_p mesurées sur différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé «n» avant et après PEC. La valeur de la résistance utilisée pour la correction de chute ohmique est de 10 Ω

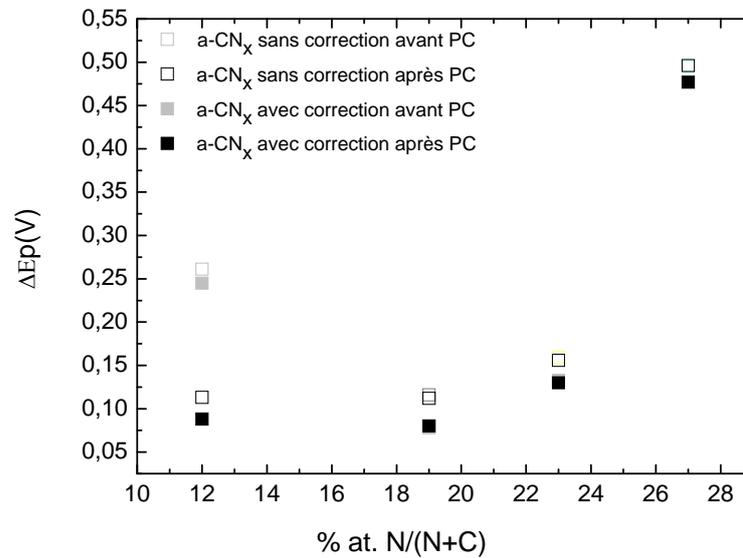


Figure III-20 : Comparaison des valeurs de ΔE_p avant et après le PEC mesurées sur des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » avec RF.

Les valeurs de ΔE_p obtenues sur a-CN_x déposé sur Si dopé « n » avec RF sont en général nettement plus basses que celles obtenues sur Si dopé « n » sans RF (voir Tableau III-15 et Figure 3-18) et que celles obtenues sur Si dopé « p » sans RF (voir Tableaux III-2 et III-7 et Figure III-12), mais seulement à peine plus basses que celles obtenues sur Si dopé « p » avec RF (voir Figure III-15 et Tableau III-14). On peut donc conclure à nouveau sur l'effet bénéfique de la RF appliquée au substrat pendant la phase de dépôt sur la réactivité électrochimique des électrodes d'a-CN_x. On peut également suspecter un léger effet du type de dopage, « n » ou « p », à l'avantage du premier, sur la réactivité des électrodes d'a-CN_x

compte tenu des écarts certes faibles mais mesurables observés entre les ΔE_p des tableaux III-20 (ou Figure III-20) et III-14 (ou Figure III-15).

Les rapports des densités de courant de pic anodique et cathodique ont été déterminés à partir de la Figure III-19 et rapportés dans le Tableau III-21.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| j_{pa} / j_{pc} avant le PEC | 1,14 | 1,04 | 1,08 | 1,09 |
| j_{pa} / j_{pc} après le PEC | 1,05 | 1,08 | 1,05 | 1,09 |

Tableau III-21 : Valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesuré sur la Figure III-X pour différentes électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées avec RF sur Si dopé « n » avant et après PEC.

Il faut noter que tous les rapports $j_{pa} / |j_{pc}|$ apparaissant dans ce tableau sont tous très proches de 1 à l'inverse de ce qui a été observé sur Si dopé « p » sans RF (tableaux III-4 et III-9), sur Si dopé « p » avec RF (voir Tableau III-11), sur Si dopé « n » sans RF (voir Tableau III-16), où au moins une des électrodes produisait une valeur fortement différente de 1.

Les constantes de vitesse k^0 calculées à partir de la valeur de ΔE_p pour certaines de ces électrodes en utilisant à nouveau les Equations III-3 et III-4 sont données dans le Tableau III-22. Elles sont comparables à celles du Tableau III-11 relatif aux électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » avec RF et plus élevées que sur Si, dopé « p » ou « n » sans RF (voir les Tableaux III-3, III-8 et III-17).

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| k⁰_{CV} avant PEC (cm.s⁻¹) | ----- | 5,87 10 ⁻³ | 1,89 10 ⁻³ | ----- |
| k⁰_{CV} après PEC (cm.s⁻¹) | 5,54 10 ⁻³ | 8,35 10 ⁻³ | 2,02 10 ⁻³ | ----- |

Tableau III-22 : Valeurs de k^0 déterminées par CV pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé « n » avant ou après PEC.

➤ **SIE avant et après PEC**

Des spectres d'impédance correspondant aux huit électrodes d'a-CN_x déjà testées par CV (voir Figure III-19) ont été également obtenus dans la même solution électrolytique

aqueuse en présence du même couple redox et en utilisant les paramètres d'acquisition déjà utilisés pour produire le spectre de la Figure III-8. Tous ces spectres d'impédance présentent une allure identique à celle présentée sur la Figure III-8. Ils ont été ajustés à l'aide du modèle décrit précédemment (voir Figure III-9 et Eq. III-5) afin d'extraire notamment la résistance de transfert de charge qui elle-même a donné accès à la constante standard de transfert d'électron pour chacune des électrodes testées (voir Tableau III-23).

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_{tc} avant PEC (Ω) | 94,8 | 6,56 | 16 | 199 |
| k⁰_{SIE} avant PEC (cm.s⁻¹) | 2,87 10 ⁻⁴ | 3,17 10 ⁻³ | 1,49 10 ⁻³ | 1,06 10 ⁻⁴ |
| R_{tc} après PEC (Ω) | 5,6 | 5,1 | 16,2 | 178 |
| k⁰_{SIE} après PEC (cm.s⁻¹) | 4,85 10 ⁻³ | 4,07 10 ⁻³ | 1,47 10 ⁻³ | 1,19 10 ⁻⁴ |

Tableau III-23 : Valeurs de k^0 déterminées par SIE pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé «p» avant ou après PEC.

Par comparaison avec le tableau III-18 relatif aux électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » sans radiofréquence, il apparaît que l'effet bénéfique flagrant de la radiofréquence sur la réactivité électrochimique des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » est à nouveau observé. Les valeurs de résistance de transfert de charge affichées dans ce tableau III-23 sont assez proches de celles montrées dans le tableau III-13 correspondant à des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » avec radiofréquence, sauf pour l'électrode a-CN_{0,23} nettement plus réactive sur Si dopé « n » avec RF et avec ou sans PEC que sur Si dopé « p » avec RF et avec ou sans PEC. Il faut aussi noter la forte valeur de R_{tc} mesurée pour a-CN_{0,12} déposée sur Si dopé « n » avec RF et sans PEC, comme déjà observé par CV (voir Tableau III-20 et Figure III-20).

➤ **PEC**

Les électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » avec RF ont été prétraitées à l'aide d'une procédure présentée sur la Figure III-10. La densité de charge cathodique consommée lors de ce prétraitement a été calculée pour chacune des quatre électrodes (voir Tableau III-24).

| %N ₂ | Q (mC) | S (cm ²) | Q (mC/cm ²) |
|----------------------|--------|----------------------|-------------------------|
| a-CN _{0,12} | 3,24 | 0,49 | 6,61 |
| a-CN _{0,19} | 74,3 | 0,64 | 160 |
| a-CN _{0,23} | 4,81 | 0,56 | 8,58 |
| a-CN _{0,27} | 11,3 | 0,63 | 17,9 |

Tableau III-24 : Valeurs de la charge cathodique de PEC pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si dopé «n».

Les densités de charge cathodique consommées sur chacune des quatre séries de quatre électrodes d'a-CN_x, déposées sur Si dopé « p » ou « n » avec ou sans RF sont tracées en fonction de la stoechiométrie dans le film (voir Figure III-21).

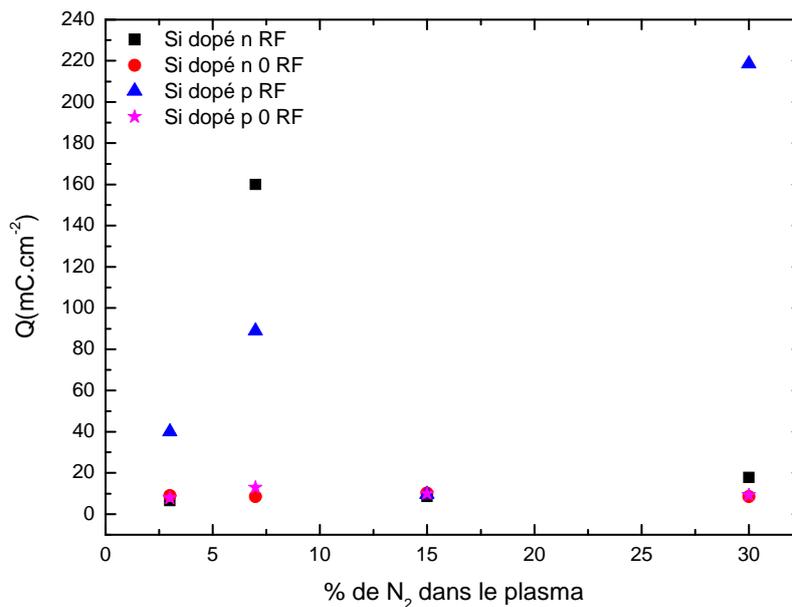


Figure III-21 : Comparaison des valeurs de charge de prétraitement de couches minces d'a-CN_x déposées avec ou sans RF sur Si dopé « p » ou « n »

Cette Figure montre que ces densités de charge de PEC sont indépendantes du contenu en azote et de l'ordre de 9,5 mC.cm⁻² lorsque nos électrodes d'a-CN_x sont déposées sur Si dopé « p » ou « n » sans RF. Ces charges augmentent de façon drastique pour des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » avec RF (voir Tableau III-14) mais assez peu sur Si dopé « n » avec RF (voir Tableau III-24), sauf pour l'électrode a- CN_{0,19}.

III.B.2.c. Résumé et conclusions

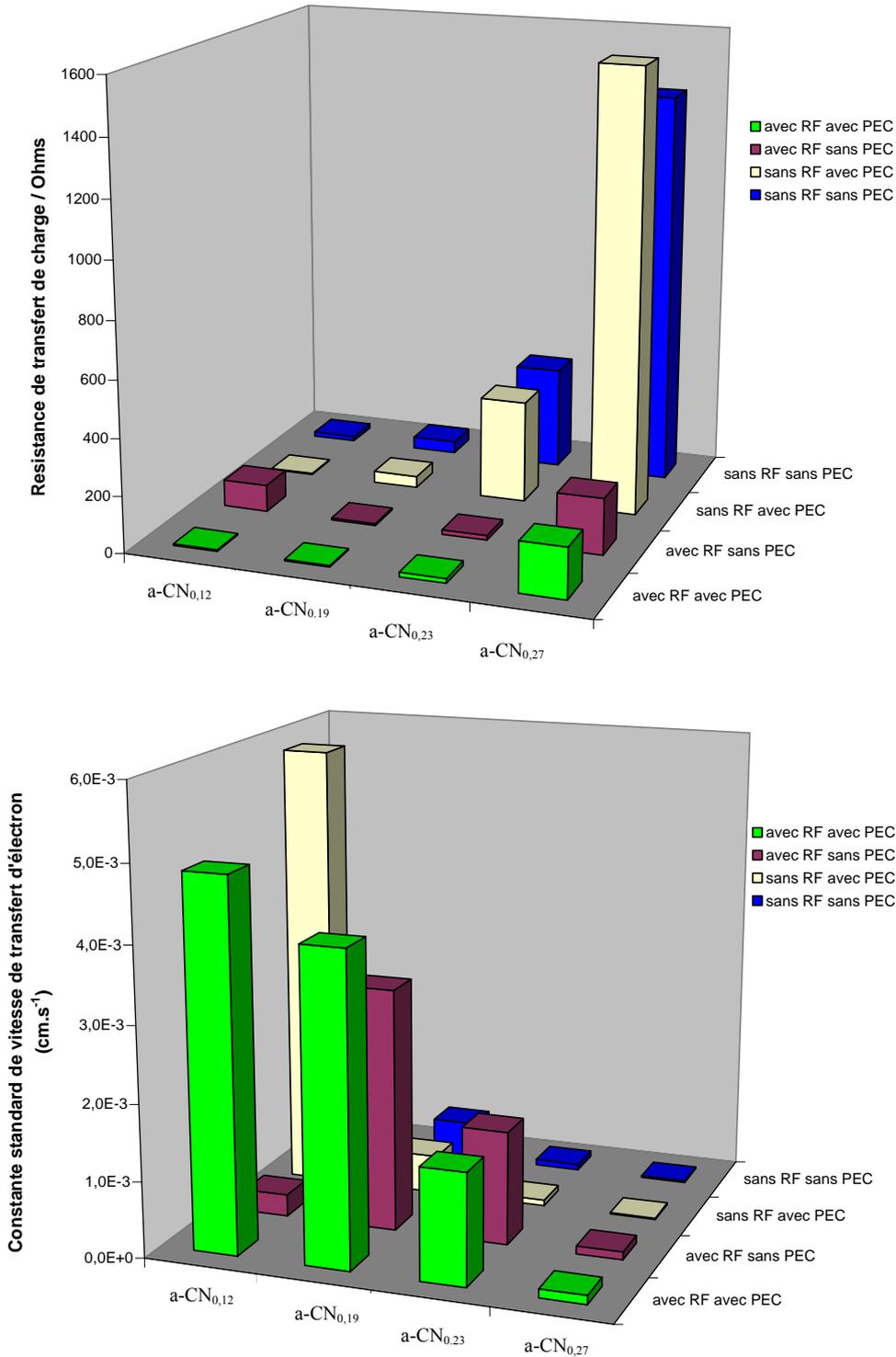


Figure III-22 : Graphique récapitulatif montrant la variation de a) R_{ct} , b) k^0 déterminée par SIE sur des électrodes d'a-CN_x déposées avec ou sans RF sur Si dopé « n » avec ou sans PEC.

La Figure III-22 montre deux graphiques récapitulant l'influence du taux d'azote, du PEC et de la RF appliquée au substrat pendant la phase de dépôt sur la réactivité de nos électrodes d'a-CN_x lorsque celles-ci sont produites sur Si dopé « n ».

Le principal enseignement de cette partie est l'amélioration majeure de la réactivité électrochimique de ces électrodes d'a-CN_x grâce à l'effet de la radiofréquence appliquée au substrat pendant la phase de dépôt, et ce aussi bien sur Si dopé « n » que Si dopé « p ». S'il est vrai que la réactivité électrochimique de nos électrodes d'a-CN_x est assez indépendante du type de dopage (« n » ou « p ») du substrat de silicium lorsque celles-ci sont déposées en l'absence de RF, on peut en revanche noter quelques différences de comportement électrochimique liées à ce dernier lorsque ces électrodes sont déposées avec RF. Ces différences s'expriment tant au niveau de la gamme de résistances de transfert de charge plus large sur Si dopé « p » que sur Si dopé « n » qu'à celui des densités de charge de PEC souvent très nettement plus élevée sur Si dopé « p » que sur Si dopé « n » (voir Figures III-22 et III-16).

Les résultats décrits ci-dessus confirment donc bien une probable influence du type de dopage du substrat de silicium sur la réactivité électrochimique de nos électrodes d'a-CN_x. Notons que des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire et non publiés nous ont amené à soupçonner un effet de la conductivité du substrat sur la morphologie et le comportement électrochimique des couches minces de carbone amorphe.

III.C. Caractérisation chimique et structurale de couches minces d'a-CN_x déposés sur Si intrinsèque avec RF

III.C.1. Détermination du taux d'azote dans le matériau par XPS

Pour ces électrodes d'a-CN_x déposées sur silicium intrinsèque, les paramètres de dépôts sont identiques à ceux employés pour les électrodes déposées sur silicium dopé : la pression totale des gaz (argon et azote) a été fixée à 1 Pa dans l'enceinte tout en faisant varier le pourcentage d'azote gazeux dans le plasma entre 3 % et 30 %, la puissance appliquée à la cible est de 250 W et le temps de dépôt a été fixé à 10 minutes. Il faut aussi noter que tous ces dépôts ont été réalisés sous radiofréquence appliquée au substrat. La stoechiométrie de ces couches a été déterminée par XPS en suivant une démarche identique à celle décrite dans la partie III-A-1. Les résultats ont montré que la stoechiométrie est identique pour des conditions de dépôt données sur Si dopé « p » ou « n » et sur Si intrinsèque. Les électrodes produites sur Si intrinsèque sont donc à nouveau a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23}, et a-CN_{0,27}.

III.C.2. Epaisseur en fonction du taux d'azote par SEM-FEG

Pour mesurer les épaisseurs de ces films, on a suivi la même stratégie que précédemment (voir Figure III-3). Elle consiste à imager la vue de profil des couches minces d'a-CN_x déposées avec RF sur substrat de silicium. Les valeurs d'épaisseurs mesurées sont présentées sur le graphe suivant (voir les carrés noirs). Pour comparaison, les mesures d'épaisseur réalisées sur a-CN_x déposé sur Si dopé « p » avec les mêmes paramètres de dépôt sans RF (voir Figure III-3) sont également rappelés sur cette Figure, voir les carrés gris).

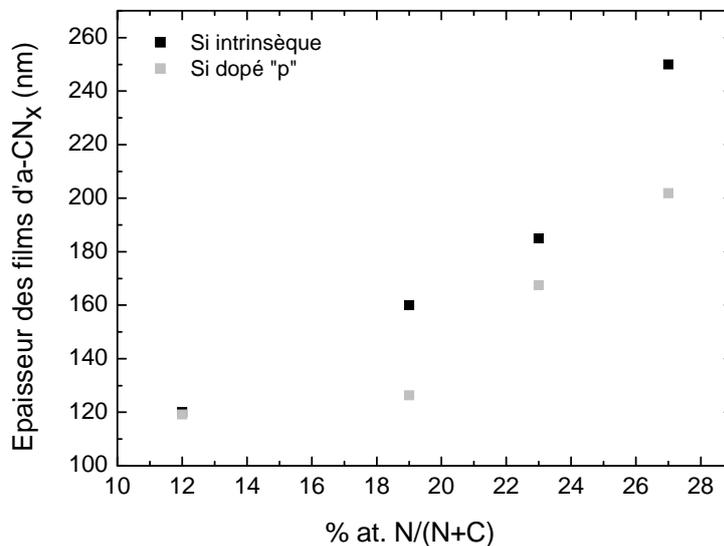


Figure III-23 : Influence du taux d'azote atomique sur l'épaisseur de couches minces d'a-CN_x déposées (■) avec RF sur Si intrinsèque, (■) sans RF sur Si dopé p (rappel Figure III-3). Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

D'après ce graphe, on remarque par comparaison avec la Figure III-3 que l'épaisseur de la couche augmente plus vite en fonction du taux d'azote dans le film sur silicium intrinsèque que sur silicium dopé. Cet effet peut être dû soit à la radiofréquence appliquée sur le substrat pendant la phase de dépôt soit à un effet de la conductivité du substrat sur la vitesse de croissance de ces couches minces d'a-CN_x.

III.C.3. Rugosité et morphologie en fonction du taux d'azote par AFM

Dans cette partie, on a étudié la morphologie des couches minces de carbone amorphe azoté à l'aide de la microscopie à force atomique en mode contact en utilisant les pointes

contact commerciales. La Figure III-23 montre les images AFM des films d'a-CN_x déposés sur des substrats de silicium intrinsèque, à différents taux d'azote dans le film (Figure III-23 a-d pour a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) respectivement.

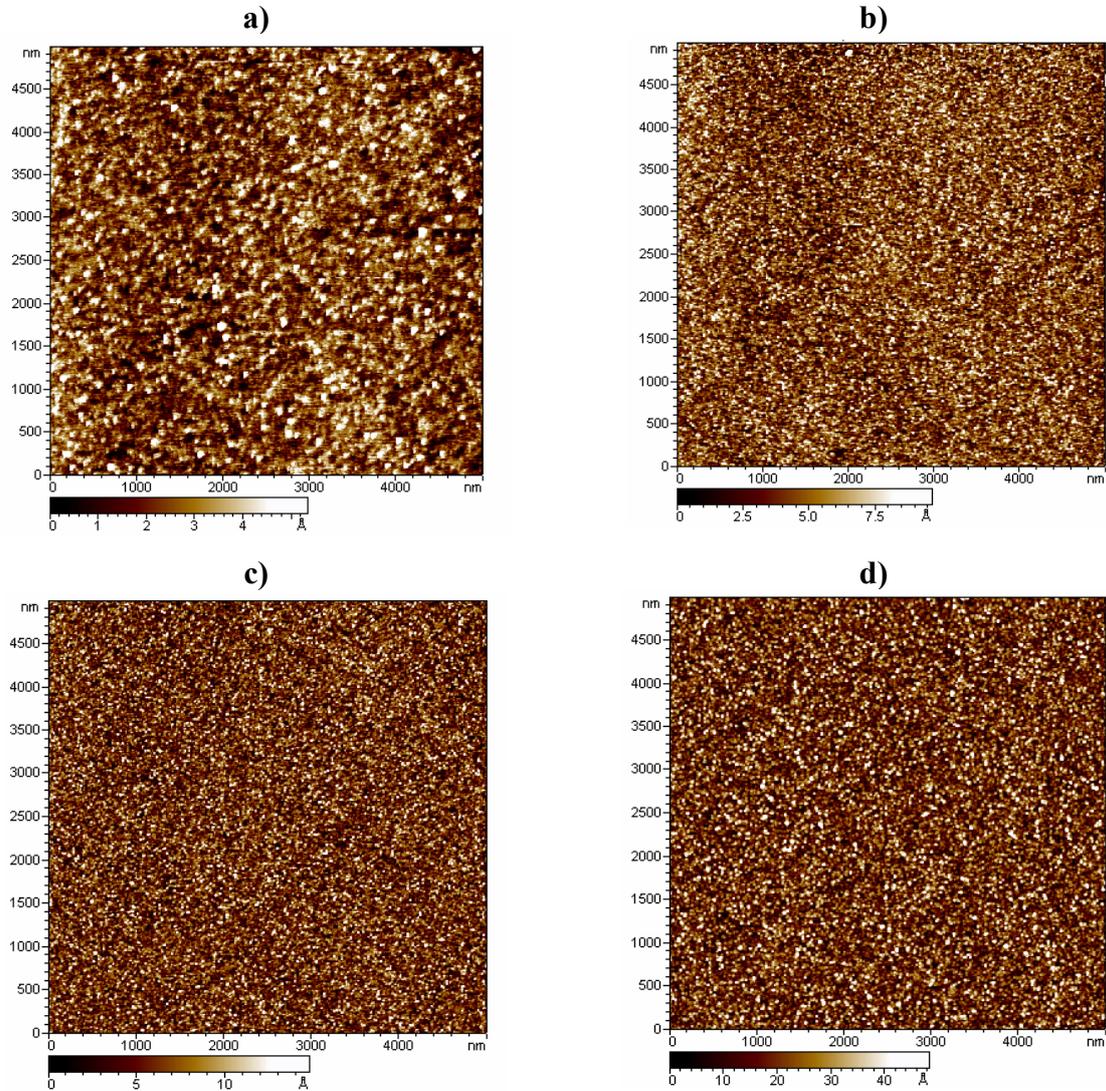


Figure III-24 : Images AFM de couches minces d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque avec différents contenus en azote atomique dans le film. $x =$ a) 0,12, b) 0,19, c) 0,23, d) 0,27. Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

Les images de topographie montrent une granulosité régulière et très fine des couches minces d'a-CN_x et la taille des grains semble être quasi-identique sur les quatre échantillons. L'analyse des images AFM révèle que la rugosité des couches a-CN_x est très faible pour une surface analysée de 25 μm^2 . En effet, elle varie de 3 à 28 Å. Les valeurs de la rugosité (rms) des couches a-CN_x déposées sur les quatre échantillons sont présentées dans le Tableau III-25 et sur la Figure III-25.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Rugosité RMS / Å | 3,2 | 6,4 | 9,0 | 28 |

Tableau III-25 : Valeurs de rugosité RMS extraite de la Figure III-24 pour différentes couches minces d'a-CN_x déposées sans RF sur Si dopé «p».

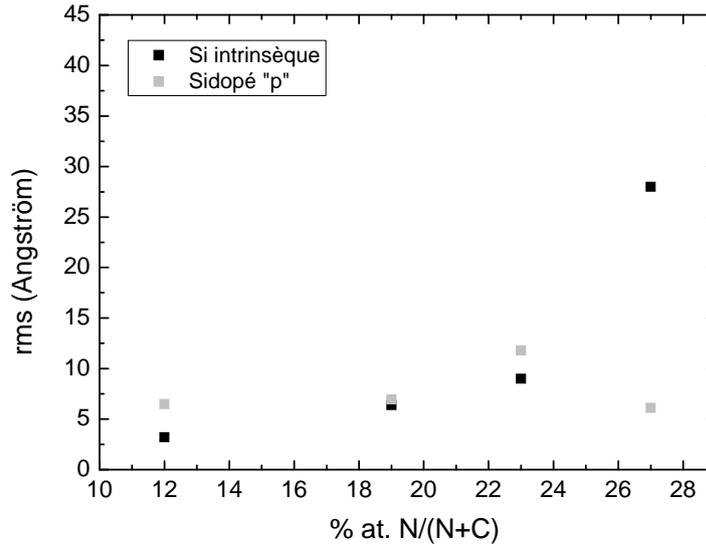


Figure III-25 : Influence du taux d'azote dans le plasma sur la rugosité de couches minces d'a-CN_x déposées ■) avec RF sur Si intrinsèque, ■) sans RF sur Si dopé p (rappel Figure III-6). Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 min. Pression totale : 1 Pa.

Comme le montre cette Figure, la rugosité des couches d'a-CN_x déposés sur silicium intrinsèque augmente avec le contenu en azote dans le film. Cette tendance est plus évidente ici qu'avec les résultats trouvés sur silicium dopé. On peut donc suggérer que la rugosité des films d'a-CN_x dépend de la conductivité du substrat.

III.C.4. Conductivité électronique par la méthode 4 pointes

La conductivité électronique de nos quatre couches minces d'a-CN_x déposées avec RF sur silicium intrinsèque a été mesurée à l'aide de la méthode à quatre pointes encore appelée méthode de Van der Pauw. Les mesures ont été effectuées à très basses fréquences (i.e. 40 Hz) du fait de la forte constante de temps RxC de la couche mince d'a-CN_x. Signalons ici que de telles mesures n'ont pas pu être réalisées sur nos électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé car le caractère semi-conducteur de ce type de substrat rend plus complexe l'interprétation

des mesures. Celle-ci aurait en effet nécessité de séparer les contributions des deux matériaux, ce qui peut s'avérer extrêmement délicat. Les variations de la résistivité et de la résistance carrée sont représentées sur la Figure III-26 en fonction de la stoechiométrie. Il apparaît que la conductivité de ces couches diminue lentement avec la stoechiométrie avant de ré-augmenter fortement pour le plus fort contenu en azote.

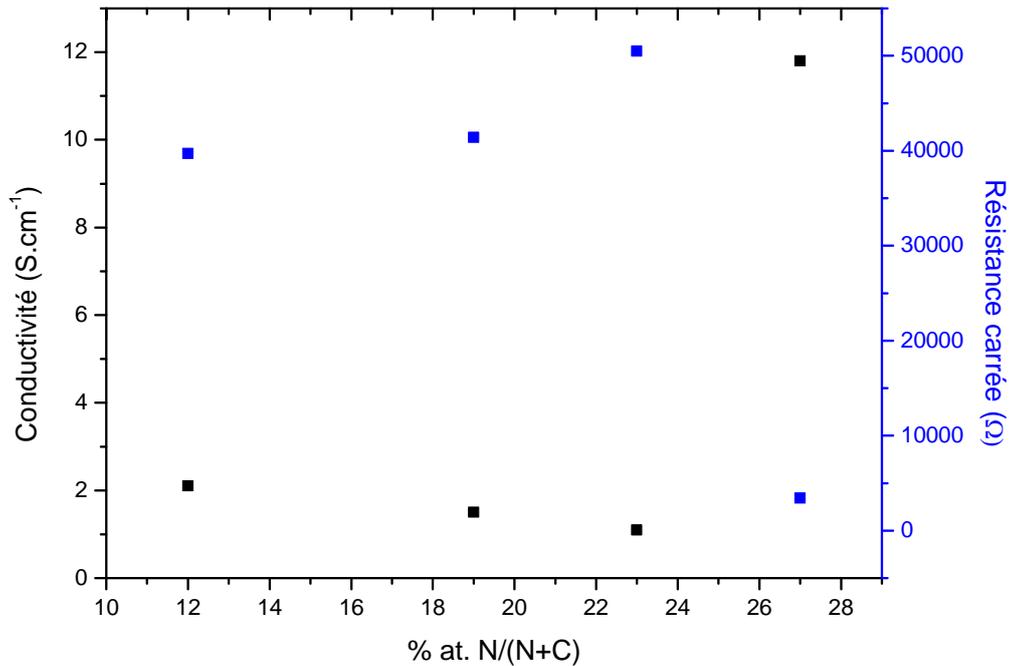


Figure III-26 : Résistivité et résistance carrée des couches $a\text{-CN}_x$ déposées avec RF sur Si intrinsèque en fonction du taux d'azote atomique dans le film.

III.D. Caractérisation électrochimique de couches minces d' $a\text{-CN}_x$ déposées sur Si intrinsèque avec RF avec ou sans prétraitement cathodique

III.D.1. Voltampérométrie cyclique avant et après PEC

La réactivité d'électrodes d' $a\text{-CN}_x$ déposées sur silicium intrinsèque et produites à partir de la procédure décrite en II-B-3-b (voir Figure II-16) a été testée en utilisant la même démarche que celle exploitée dans les parties III-B-1 et III-B-2. Les graphes ci-dessous montrent le comportement électrochimique des électrodes $a\text{-CN}_x$ déposées avec RF sur Si intrinsèque par pulvérisation cathodique radiofréquence avant (voir Figure III-27a) et après (voir Figure III-27b) PEC.

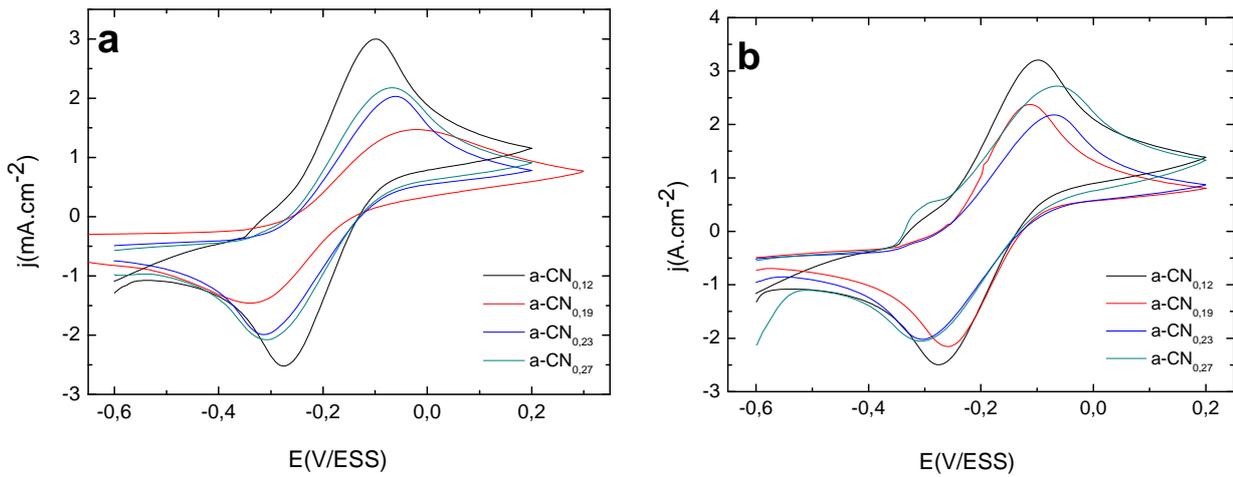


Figure III-27 : Voltampérommes obtenus sur des électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées avec RF sur Si intrinsèque dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, $V_b = 50$ mV/s, a) avant, b) après PEC.

Tous ces voltampérommes montrent un couple quasi-réversible. La valeur de ΔE_p a été calculée pour chacun de ces voltampérommes puis rapportée dans le tableau III-26.

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ΔE_p corrigé avant le PEC | 165 | 311 | 246 | 227 |
| ΔE_p corrigé après le PEC | 165 | 132 | 220 | 226 |

Tableau III-26 : Comparaison des valeurs de ΔE_p mesurées sur différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque avant et après PEC. La valeur de la résistance utilisée pour la correction de chute ohmique est de 10 Ω

Il apparaît clairement d'après ces valeurs que le comportement électrochimique de nos électrodes d'a-CN_x déposées sur Si intrinsèque est très différent de celui d'électrodes déposées sur Si dopé (voir Figures III-7, III-11, III-13, III-17 et III-19) avec ou sans RF et avec ou sans PEC. Alors que les électrodes d'a-CN_x produites sur Si dopé sont d'autant plus réactives que la stoechiométrie diminue dans la couche, il apparaît ici que la gamme de ΔE_p décrite par ces quatre électrodes déposées sur Si intrinsèque est beaucoup plus étroite que pour les quatre mêmes couches déposées sur Si dopé et plutôt déplacée vers des ΔE_p modérément faibles. Puisque les compositions chimiques des couches minces d'a-CN_x déposées sur ces deux types de substrat sont identiques (voir paragraphe III-C-1), il faut voir ici un effet de la conductivité du substrat sur la réactivité des couches minces d'a-CN_x. Le Tableau III-26 révèle également que le PEC n'apporte qu'une faible amélioration de la réactivité électrochimique de l'échantillon brut, sauf dans le cas de l'électrode a-CN_{0,19}. En conséquence, aucune de ces électrodes ne présente une très bonne réactivité après PEC, à

l'inverse de ce qui a été observé sur Si dopé « p » ($\Delta E_p = 70$ mV sur a-CN_{0,12} avec RF après PEC sur Figure III-11 et Tableau III-7, $\Delta E_p = 57,48$ mV sur a-CN_{0,19} sans RF avec PEC sur Figure III-13 et Tableau III-14) ou Si dopé « n » ($\Delta E_p = 81,69$ mV sur a-CN_{0,12} sans RF après PEC sur Figure III-17 et Tableau III-15, $\Delta E_p = 88,5$ mV et $80,25$ mV sur a-CN_{0,12} et a-CN_{0,19} avec RF avec PEC sur Figure III-19 et Tableau III-20). Les valeurs de ΔE_p données dans le Tableau III-26 sont représentées sur la Figure III-28.

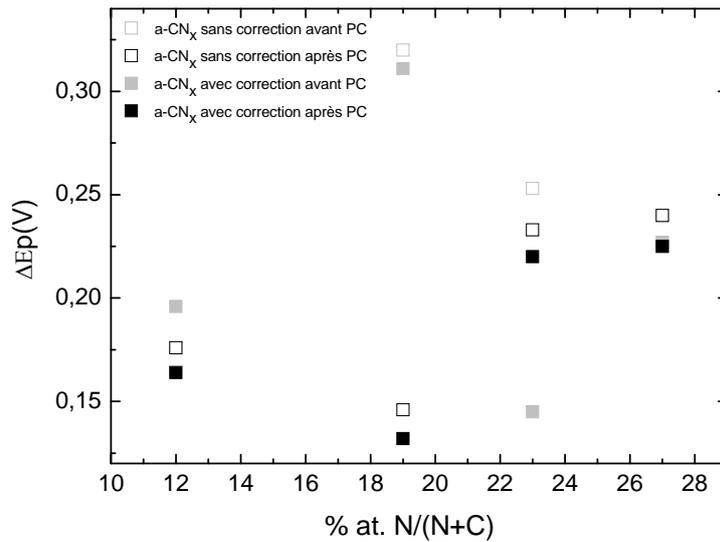


Figure III-28 : Comparaison des valeurs de ΔE_p avant et après le prétraitement cathodique (PEC) mesurées sur des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si intrinsèque avec RF.

Cette Figure montre effectivement une variation de ΔE_p en fonction du taux d'azote atomique qui est bien différente de celle observée sur Si dopé (voir les Figures III-12, III-15, III-18 et III-20).

| Echantillons | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| j_{pa} / j_{pc} avant le PEC | 1,18 | 1,00 | 1,02 | 1,04 |
| j_{pa} / j_{pc} après le PEC | 1,28 | 1,10 | 1,07 | 1,31 |

Tableau III-27 : Valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ mesurées sur la Figure III-27 pour différentes électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) déposées avec RF sur Si intrinsèque avant et après PEC.

Le Tableau III-27 montre les valeurs du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ correspondant à chacun des voltampérogrammes de la Figure III-27. Celles-ci sont souvent proches de 1 sauf pour les contenus extrêmes en azote atomique (a-CN_{0,12} et a-CN_{0,27}).

Le calcul des constantes standard de vitesse de transfert d'électron basé sur les valeurs de ΔE_p données dans le tableau III-26 ainsi que sur les Equations III-3 et III-4 a produit des valeurs de k^0 répertoriées dans le Tableau III-28 qui sont un peu inférieures à celles correspondantes dans les Tableaux III-11 et III-22.

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|---|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| k⁰_{CV} avant PEC (cm.s⁻¹) | 1,24 10 ⁻³ | ----- | ----- | ----- |
| k⁰_{CV} après PEC (cm.s⁻¹) | 1,24 10 ⁻³ | 1,96 10 ⁻³ | ----- | ----- |

Tableau III-28 : Valeurs de k_0 déterminées par CV pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque avant ou après PEC.

III.D.2. SIE avant et après PEC

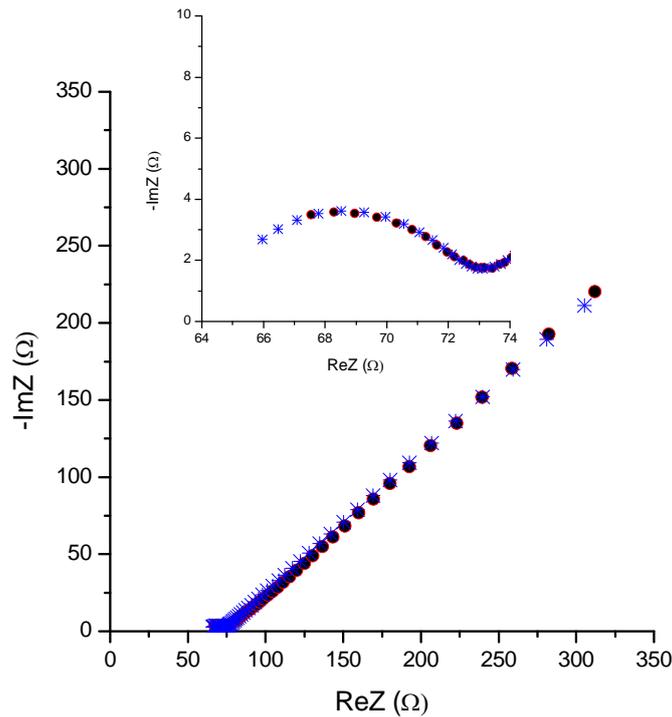


Figure III-29 : Diagrammes d'impédance en milieu ferri-ferrocyanure $10^{-2} M + KCl 0,5 M$ obtenu sur une électrode d'a-CN_{0,19} déposées sans RF sur un substrat de Si intrinsèque avant PEC. ●) points expérimentaux, * points ajustés.

Comme dans le cas des études réalisées sur Si dopé, les études par voltampérométrie cyclique relatées ci-dessus ont été suivies de tests réalisés par SIE. Un spectre typique de tous ceux obtenus est représenté sur la Figure III-29. Comme tous ceux obtenus sur Si dopé (voir

Figure III-8), il est constitué d'une boucle capacitive légèrement aplatie en haute fréquence ainsi que d'une portion linéaire en basse fréquences. On peut remarquer que la valeur de l'impédance correspondant à la limite haute fréquence diffère assez nettement de la valeur de 8-10 Ohms attendue pour la résistance d'électrolyte dans cette solution. La valeur de 64 Ohms mesurée en THF indique qu'une seconde résistance doit être placée en série avec la résistance d'électrolyte dans le circuit équivalent représenté sur la Figure III-9. Cette seconde résistance d'une valeur de 54-56 Ohms (valeur issue de la déduction de la valeur de la résistance d'électrolyte) sur la Figure III-9 est attribuée à la géométrie des électrodes d'a-CN_x étudiées ici. En effet, compte-tenu du caractère isolant du substrat de silicium intrinsèque et du contact à la peinture d'argent ceinturant le film d'a-CN_x (voir II.B.3.b), les lignes de courant sont orientées des bords de l'électrode vers son centre, ce qui génère une résistance plus grande (et donc désormais non négligeable) que celle observée lorsqu'elles sont perpendiculaires à l'électrode comme c'est le cas quand a-CN_x est déposée sur Si dopé.

L'ajustement des spectres d'impédance obtenus à l'aide du modèle décrit précédemment (voir Figure III-9 et Eq. III-5) et du logiciel Simadv32k a permis d'extraire la résistance de transfert de charge et ainsi la constante k^0 à titre indicatif (voir Tableau III-29).

| Electrode | a-CN _{0,12} | a-CN _{0,19} | a-CN _{0,23} | a-CN _{0,27} |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| R_{tc} avant PEC (Ω) | 7,7 | 11,2 | 14 | 24,8 |
| k⁰_{SIE} avant PEC (cm.s⁻¹) | 8,65 10 ⁻³ | 3,95 10 ⁻³ | 3,18 10 ⁻³ | 1,79 10 ⁻³ |
| R_{tc} après PEC (Ω) | 1,2 | 2,93 | 4,83 | 19,2 |
| k⁰_{SIE} après PEC (cm.s⁻¹) | 5,55 10 ⁻² | 1,52 10 ⁻² | 9,18 10 ⁻³ | 2,31 10 ⁻³ |

Tableau III-29 : Valeurs de k^0 déterminées par SIE pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque avant ou après PEC.

En accord avec les valeurs de k^0 obtenues par CV sur ces mêmes électrodes, il apparaît que la gamme de valeurs de k^0 obtenues par SIE est beaucoup plus étroite que pour des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé « n » ou « p » avec RF (voir Tableaux III-13 et III-23). Il ressort néanmoins que la réactivité électrochimique de ces électrodes augmente

faiblement quand leur contenu en azote diminue, comme déjà observé sur Si dopé. Ainsi, les électrodes a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27} restent assez réactives électrochimiquement en dépit de leur contenu élevé en azote atomique, à l'inverse de leurs homologues déposées sur Si dopé. Le PEC apparaît avoir systématiquement un effet bénéfique sur la réactivité électrochimique de ces électrodes, conformément à ce qui a été observé sur les électrodes déposées sur Si dopé.

III.D.3. PEC

| %N ₂ | Q (mC) | S (cm ²) | Q (C/cm ²) |
|----------------------|---------|----------------------|------------------------|
| a-CN _{0,12} | 1373,37 | 0,2 | 6,86 |
| a-CN _{0,19} | 1249,46 | 0,3 | 4,16 |
| a-CN _{0,23} | 1576,22 | 0,3 | 5,25 |
| a-CN _{0,27} | 2409,79 | 0,3 | 8,03 |

Tableau III-30 : Valeurs de la charge cathodique de PEC pour différentes électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque,

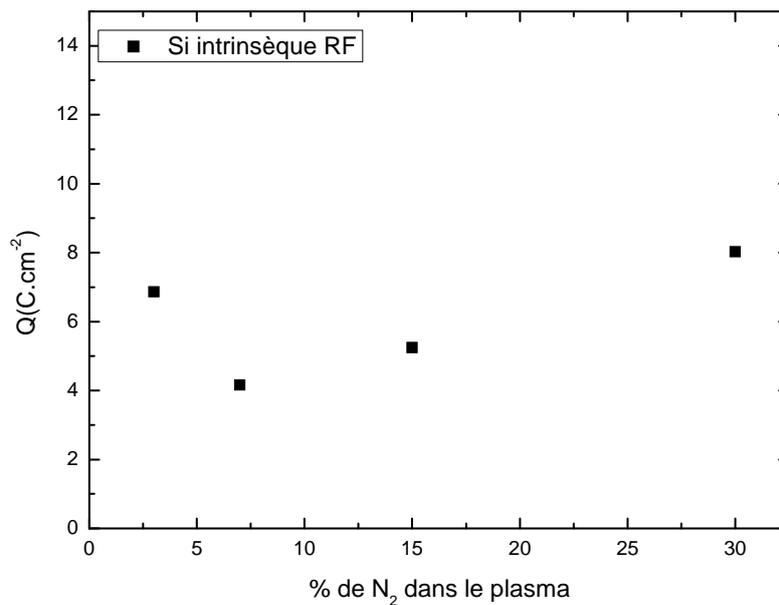


Figure III-30 : Comparaison des valeurs de charge de prétraitement de couches minces d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque avant et après le PEC,

Le PEC effectué ici a été réalisé dans les conditions expérimentales de la Figure III-10 et a conduit à un voltampérogramme d'allure similaire dans tous les cas, Les densités de charge consommées au cours de ces PEC sont données dans le Tableau III-30 et tracées sur la Figure III-30. Celles-ci prennent des valeurs nettement plus basses comparativement à celles

correspondant à des électrodes d'a-CN_x déposées sur Si dopé avec RF. Elles sont même légèrement inférieures à celles des électrodes a-CN_x déposées sur Si dopé sans RF

III.D.4. Résumé et conclusions

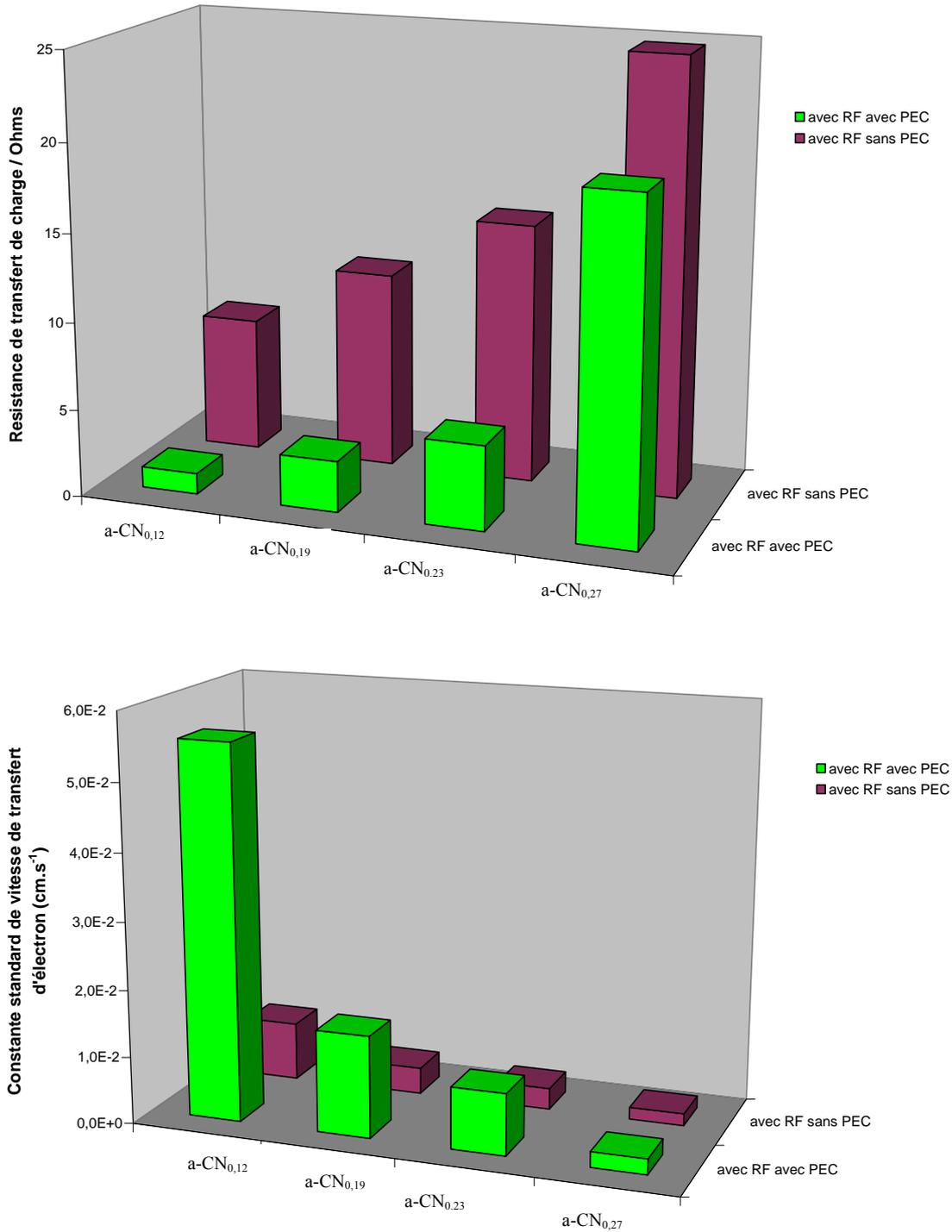


Figure III-31 : Graphique récapitulatif montrant la variation de a) R_{ct} , b) k° déterminées par SIE sur des électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur Si intrinsèque avec ou sans PEC.

La Figure III-31 montre deux graphiques récapitulant l'influence du taux d'azote, du PEC et de la RF appliquée au substrat pendant la phase de dépôt sur la réactivité de nos électrodes d'a-CN_x lorsque celles-ci sont produites sur Si intrinsèque. Ces deux graphes confirment à la fois l'effet bénéfique du PEC ainsi que le resserrement des valeurs extrêmes de R_{ct} et de k⁰ en conséquence de l'effet du caractère isolant du substrat.

III.E Conclusion générale

Dans ce chapitre, nous avons déposé des couches minces d'a-CN_x à l'aide de la technique de pulvérisation réactive magnétron (250 W, 1 Pa, 10 min) avec ou sans RF sur silicium dopé « n » ou « p » ou intrinsèque en utilisant un plasma Ar/N₂ contenant 3, 7, 15, ou 30 % d'azote gazeux. La technique d'XPS a permis de démontrer que les couches ainsi produites sont a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23}, et a-CN_{0,27}. Quel que soit le substrat de dépôt, celles-ci présentent un caractère lisse très prononcé (RMS < 2 nm). Lorsqu'elles sont déposées sur silicium dopé sans RF, ces électrodes présentent une réactivité électrochimique vis-à-vis du couple redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} qui est d'autant meilleure que la stoechiométrie en azote atomique diminue. Cette réactivité peut être améliorée grâce à un prétraitement électrochimique cathodique (PEC) défini comme étant une succession de onze voltampérogrammes consécutifs effectués sur une gamme de potentiel bien déterminée dans une solution électrolytique aqueuse et très acide. Cependant, l'utilisation de la radiofréquence (RF, P_{RF} = 100 W) appliquée au substrat pendant la phase de dépôt permet la production d'électrodes d'a-CN_x beaucoup plus réactives que celles produites sans RF. L'autre conséquence de la RF est de conduire le plus souvent à une augmentation de la densité de charge consommée pendant le PEC. Des électrodes d'a-CN_{0,12} déposées avec RF et ayant subi un PEC sont les plus réactives sur Si dopé, quel que soit le type de dopage,

Des électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur silicium intrinsèque présentent qualitativement le même comportement. Les densités de charge de PEC mesurées pour ces électrodes restent néanmoins faibles et plutôt comparables à celles mesurées sur des électrodes déposées sur Si dopé sans RF. La rugosité RMS, la conductivité et la densité de charge de PEC montrent le même type de dépendance vis-à-vis de la stoechiométrie, ce qui suggère une possible corrélation entre la morphologie, la conductivité et la chimie de surface de ces couches minces. Il faut cependant noter que la gamme de k⁰ couverte par les électrodes a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27} déposées sur Si intrinsèque est plus étroite que celles

couvertes par ces quatre électrodes déposées sur Si dopé « n » ou « p » avec ou sans RF et qu'elle correspond plutôt à de bonnes réactivités électrochimiques quel que soit le contenu en azote, ce qui révèle un effet manifeste de la conductivité du substrat (ici semi-conducteur ou isolant) sur la réactivité électrochimique de ces électrodes, et plus sûrement sur l'ensemble de leurs propriétés de surface. Ce nouveau facteur d'influence vient donc s'ajouter, avec la stoechiométrie des films et le PEC, à la liste des nombreux facteurs d'influence des propriétés de surface des couches minces d'a-CN_x. Dans le chapitre qui suit, nous nous intéresserons aux groupements chimiques de surface se formant spontanément à la surface d'électrodes d'a-CN_x, et plus précisément à la quantification de groupements amine de surface, en nous limitant à l'étude de l'influence d'un seul paramètre qui sera la stoechiométrie de ces films.

Références

- [1] D. A. S. Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709.
- [2] J.H. Scofield, *J. Electron. Spectro.*, **8** (1976) 129.
- [3] P. Tamiasso-Martinon, H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5752.
- [4] A. Pailleret, HDR, Univ. P. et M. Curie, Paris, 2009.
- [5] M.D. Osborne, B.J. Seddon, R.A.W. Dryfe, G. Lagger, U. Loyall, H. Schäfer, H.H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **417**, (1996) 5-15.
- [6] R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, **37** (1965) 1351.
- [7] A.J. Bard & L.R. Faulkner, *Electrochemistry, principles, methods and applications*, Eds Masson, New-York, (1983), p257-258.
- [8] S. J. Konopka, B. McDuffie, *Anal. Chem.*, **42** (1970) 1741.
- [9] H. Cachet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Lagrini, V. Vivier, M. Benlahsen, S. Charvet, *Electrochem. Commun.*, **7** (2005) 496.
- [10] A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, H. Cachet, C. Deslouis, *Diamond Relat. Mater.*, **16** (2007) 1378.

*Chapitre IV : Développement
de stratégies de fonctionnalisation
de surface des couches minces
de carbone amorphe azoté par voie chimique*

Chapitre IV : Développement de stratégies de fonctionnalisation de surface des couches minces de carbone amorphe azoté par voie chimique

La capacité à fonctionnaliser la surface d'un matériau afin de lui apporter de nouvelles propriétés physico-chimiques est un domaine de recherche qui a connu un important essor depuis le siècle dernier. L'attribution en 1932 du prix Nobel de chimie à Irving Langmuir pour ses travaux sur la chimie de surface, ainsi plus récemment qu'à Gerhard Ertl en 2007, témoigne de cet intérêt. En effet, *via* la fonctionnalisation de surface, les interactions entre le matériau et son environnement peuvent être modifiées et contrôlées, lui conférant ainsi de nouvelles propriétés et une forte valeur ajoutée.

Il existe de nombreuses techniques de fonctionnalisation de surface qui dépendent généralement de la nature du matériau à modifier et de la substance à déposer. Pendant longtemps, le dépôt de métaux ou de composés inorganiques a été l'axe de recherche privilégié. Mais l'essor de la chimie organique a permis l'accès à un large éventail de nouvelles molécules et il est apparu nécessaire, dès les années 30, d'étudier la formation de films organiques supportés.

Dans la littérature, aucune étude n'est rapportée à notre connaissance sur la fonctionnalisation de surface des couches minces de carbone amorphe azoté qui serait basée sur l'exploitation de fonctions amine de surface formées spontanément. Pourtant, des spectres d'absorption en infrarouge réalisés sur des couches minces d'a-CN_x produites par notre groupe de recherche présentent des bandes à 1220 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ qui peuvent être attribuées à des liaisons de type sp³ C-N and sp² C=N respectivement [1-3]. De plus, des spectres FTIR de couches minces d'a-CN_x présentent une transmittance très élevée dans le domaine visible-infrarouge qui est susceptible de révéler des groupements amines de surface [4]. Toutes ces indications conduisent à la conclusion que la formation spontanée de groupements imines et amines est plus que probable à la surface de ces matériaux a-CN_x, en conséquence de leur réactivité envers l'eau et l'oxygène atmosphériques immédiatement après leur extraction hors de la chambre de dépôt [5].

L'étude qui suit présente donc un grand intérêt dans ce travail de thèse en vue de l'utilisation de ces matériaux dans des domaines variés allant de la microélectronique aux capteurs chimiques, biochimiques ou électrochimiques. En effet, nous avons développé ici une stratégie de fonctionnalisation de surface (voir II.B.3.a) de couches minces d'a-CN_x déposées sur silicium dopé « p » (pression totale : 0,4 Pa. Puissance : 250 W. Temps de dépôt : 10 minutes) par deux molécules organométalliques électroactives. Celles-ci ont été synthétisées au laboratoire comme cela a déjà été décrit dans le chapitre II de cette thèse (voir II.B.2.a) et caractérisées par spectroscopies IR (voir II.B.2.b) et RMN (voir II.B.2.c). La fonctionnalisation de nos surfaces a été contrôlée par voltampérométrie cyclique et par XPS.

On s'intéressera ici à la réactivité électrochimique des greffons d'abord en solution sur des électrodes d'a-CN_{0,12} et de platine puis après immobilisation à la surface de couches minces d'a-CN_x déposées sur silicium dopé « p ».

IV.A. Electroactivité des greffons avec bras espaceur en solution

IV.A.1. Etude par voltampérométrie cyclique

En préambule, nous indiquons que l'électroactivité du greffon **2** sans bras espaceur n'a pas été ré-étudiée ici car elle est sans doute conforme à celle attendue pour le ferrocène tout en présentant un potentiel standard déplacé de quelques dizaines de mV par rapport à celui du ferrocène en raison de l'effet électroattracteur du groupement fluorocarbonyl [6].

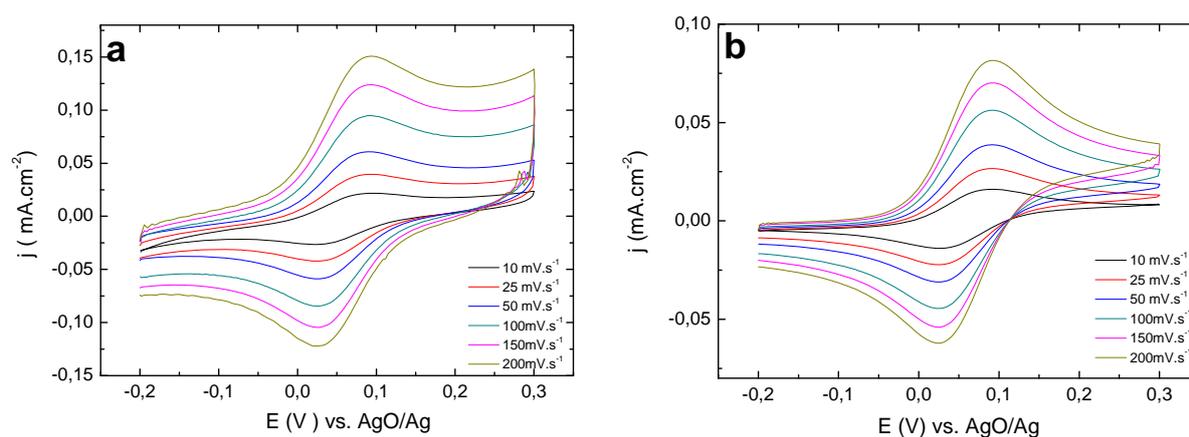


Figure IV-1 : Voltampérogrammes obtenus dans une solution d'acide perchlorique 1 M contenant le greffon **4** à différentes vitesses de balayage, CE : grille de Pt, Réf : AgO/Ag
a) ET : électrode de Pt et b) ET : électrode d'a-CN_{0,12}

L'électroactivité du greffon **4** avec bras espaceur a été étudiée en utilisant comme technique la voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse d'acide perchlorique 1 M. Il faut noter ici que la solubilité du greffon était très faible dans une telle solution électrolytique (aqueuse et acide) en dépit de la protonation probable du groupement fonctionnel amide (-CO-NH-) donnant au greffon une charge cationique.

Les voltampérogrammes enregistrés pour le greffon **4** diffusant librement en solution sont présentés sur la Figure IV-1. Ils ont été obtenus sur une électrode de platine (voir Figure IV-1a) et sur une électrode d'a-CN_{0,12} (voir Figure IV-1b).

D'après ces graphes, on remarque que quelle que soit la vitesse de balayage les deux séries de voltampérogrammes montrent un pic anodique et un pic cathodique en plus d'un courant capacitif qui apparaît substantiellement plus important sur platine que sur a-CN_x. Puisque les deux pics sont comparables en intensité et en forme, ils peuvent être attribués au couple redox réversible à un électron ferrocène/ferricinium du greffon **4**.

IV.A.2. Variation des densités de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

L'attribution de la réponse électrochimique au couple redox ferrocène/ferricinium de **4** est confirmée par la variation linéaire des densités de courant de pic anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage sur les deux matériaux d'électrode de travail (Pt et a-CN_{0,12}) (voir Figure IV-2).

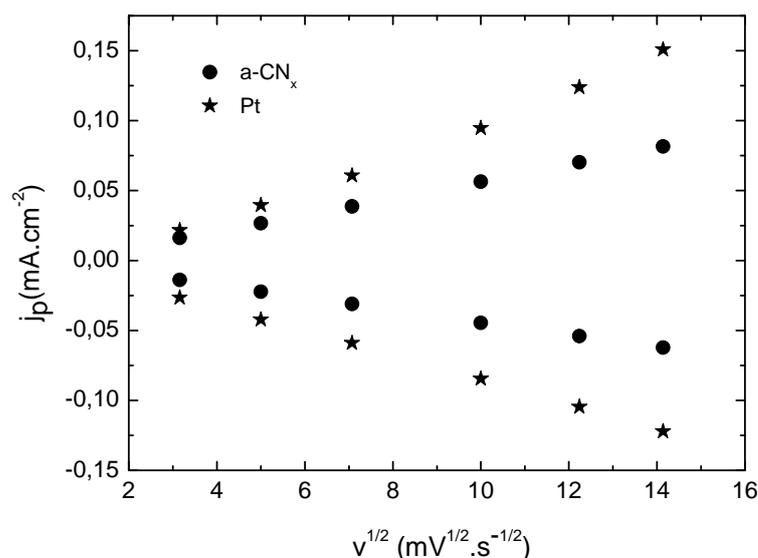


Figure IV-2 : Variation des densités de courant de pics anodique et cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour les électrodes de Pt et d'a-CN_{0,12} (données issues de la Figure IV-1).

Ce résultat est prévu par l'équation de Randles-Sevcik établie pour un transfert d'électron rapide (correspondant à l'oxydation du ferrocène en ferricinium dans notre étude) dans le cas de la diffusion linéaire semi-infinie [7].

$$j_{pa} = I_{pa} / A = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} D_R^{1/2} v^{1/2} C_R^* \quad (\text{Eq. IV.1})$$

j_{pa} : densité de courant du pic anodique (en $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

I_{pa} : courant de pic anodique (en A)

A : surface de l'électrode de travail (en cm^2)

n : nombre d'électrons échangés ($n = 1$ dans le cas d'un groupement ferrocène)

D_R : coefficient de diffusion du greffon **4** (en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

v : vitesse du balayage (en $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)

C_R : concentration du greffon **4** (en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)

On peut aussi déduire de la Figure IV-2 que le rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ est très proche de 1 pour toutes les vitesses de balayage sur les deux matériaux d'électrode. On constate ainsi d'après ce comportement que le greffon n'est pas spontanément immobilisé *via* par exemple un mécanisme rapide d'adsorption sur ces deux matériaux d'électrode de travail (Pt et a-CN_{0,12}) utilisés dans cette étude.

IV.A.3. Variation des différences de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage.

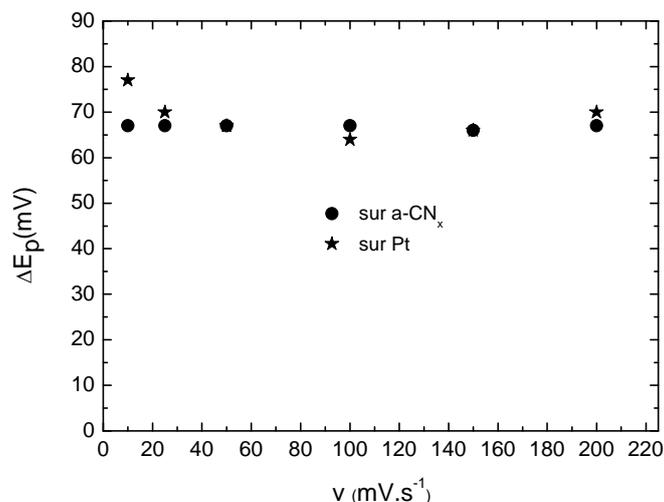


Figure IV-3 : Différence de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage pour les électrodes de Pt et d'a-CN_{0,12} (données issues de la Figure IV-1).

En parallèle, on observe sur la Figure IV-3 que la différence de potentiel de pic ΔE_p sur ces deux matériaux est en moyenne de 67 mV et donc supérieure à la valeur de 58 mV attendue pour un transfert d'électron rapide impliquant des espèces redox en diffusion [7].

Par ailleurs, on remarque que ΔE_p est à peu près constant en fonction de la vitesse de balayage, comme prévu pour un couple redox réversible comme le couple redox ferrocène / ferricinium. Cette observation est commune aux deux électrodes ($a\text{-CN}_{0,12}$ et Pt). Ceci indique que l'oxydation du greffon **4** se déroule de façon similaire sur ces deux matériaux d'électrode, en dépit de l'absence de pré-traitement électrochimique de l'électrode de carbone amorphe azoté. A ce stade, on peut simplement mentionner que la présence d'un groupe fonctionnel cationique ($-\text{CO-NH}_2^+$) à proximité du ferrocène ne semble pas altérer la rapidité de la cinétique de transfert d'électron du greffon **4** observée dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, le caractère semi-conducteur de l'électrode d' $a\text{-CN}_x$, par opposition au caractère métallique de Pt, ne semble pas avoir une influence significative sur le comportement électrochimique du greffon **4**.

IV.B. Electroactivité des greffons avec bras espaceur immobilisés sur des électrodes d' $a\text{-CN}_x$.

IV.B.1. Etude par voltampérométrie cyclique

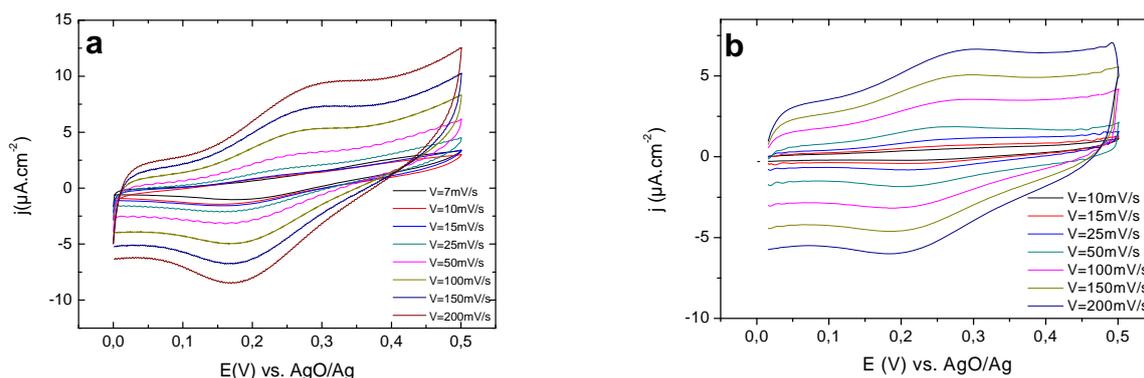


Figure IV-4a-b : Voltampérogrammes obtenus dans une solution aqueuse d'acide perchlorique molaire sur des électrodes d' $a\text{-CN}_x$ modifiées par greffage du greffon **4** à différentes vitesses de balayage. CE : grille de Pt, Réf : AgO/Ag. a) $a\text{-CN}_{0,12}$, b) $a\text{-CN}_{0,19}$.

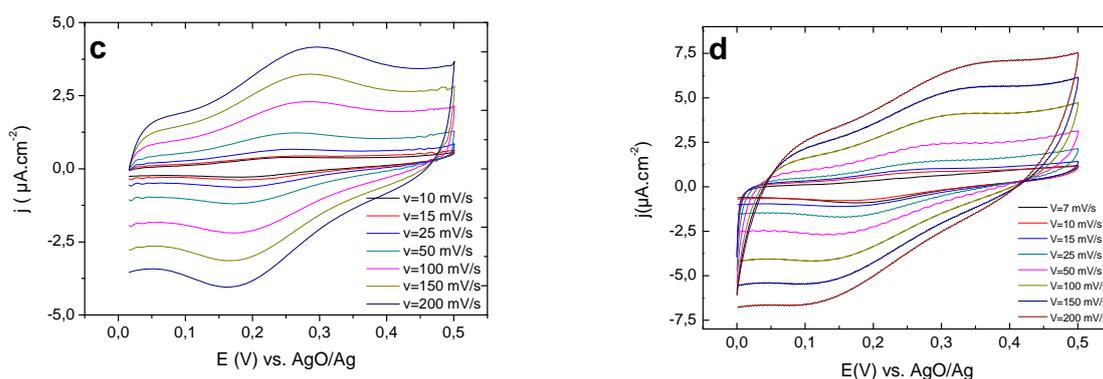


Figure IV-4c-d : Voltampérogrammes obtenus dans une solution aqueuse d'acide perchlorique molaire sur des électrodes d'a-CN_x modifiées par greffage du greffon **4** à différentes vitesses de balayage. CE : grille de Pt, Réf : AgO/Ag. a) a-CN_{0,12}, b) a-CN_{0,19}.

Après immersion dans une solution 0,01 M de la sonde redox dissoute dans le THF pendant 19 heures à 40°C, les électrodes d'a-CN_x (a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}) ont été retirées et soigneusement rincées à l'aide du THF pur puis ensuite avec l'eau distillée. Ces échantillons ont été utilisés comme électrode de travail dans une solution aqueuse d'acide perchlorique 1 M afin de tester le comportement électrochimique de la sonde redox greffée en utilisant la voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes ont été enregistrés à des vitesses de balayage différentes et sont présentés sur la Figure IV-4.

Comme nous l'avons déjà observé pour les greffons diffusant librement en solution, ces voltampérogrammes montrent tous deux pics, l'un anodique et l'autre cathodique. Ces pics révèlent donc à nouveau le comportement électrochimique du greffon immobilisé à la surface des quatre échantillons d'a-CN_x. Cependant, il faut aussi constater à partir de ces voltampérogrammes que le comportement électrochimique de la sonde redox greffée est différent d'un échantillon d'a-CN_x à un autre en fonction du taux d'azote atomique dans le film d'a-CN_x.

IV.B.2. Variation des différences de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage

La Figure IV-5 montre la variation de ΔE_p en fonction de la vitesse de balayage pour chacun des quatre films.

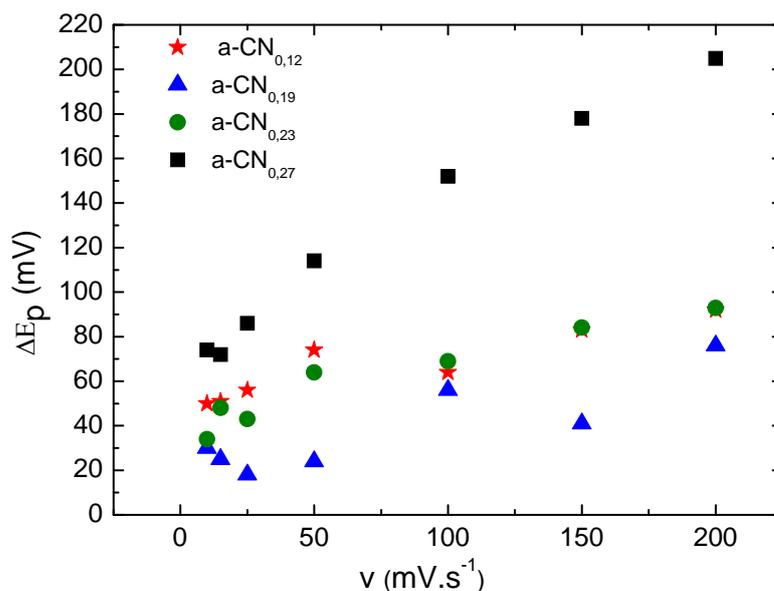


Figure IV-5 : Différence de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage pour les quatre échantillons d'a-CN_x (données issues de la Figure IV-4 pour a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}).

On remarque d'après ce graphe que les différences de potentiels de pics sont différentes de zéro quelle que soit l'électrode d'a-CN_x et la vitesse de balayage. Ce fait est en contradiction avec la théorie de la voltampérométrie cyclique pour une (fraction de) monocouche de sondes redox immobilisée sur une surface d'électrode.

On note aussi que les valeurs de ΔE_p calculées sur les échantillons a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, et a-CN_{0,23} présentant les greffons immobilisés à la surface, sont inférieures à celles mesurées sur a-CN_{0,12} dans le cas du greffon diffusant librement en solution.

Ces valeurs de ΔE_p sont même inférieures à la valeur minimale attendue dans le cas de la diffusion du centre redox et qui vaut 58 mV. Dans le cas d'a-CN_{0,19}, on observe que ΔE_p peut atteindre des valeurs faibles de 18 mV et d'ailleurs elles sont inférieures à 30 mV pour les vitesses de balayages faibles.

Les valeurs de ΔE_p mesurées sur l'électrode a-CN_{0,27}, correspondant au taux le plus haut en azote dans cette série d'échantillon, sont douteuses à première vue car on note une augmentation de ΔE_p de 72 mV à 205 mV pour des vitesses de balayages augmentant de 10 à 200 mV.s⁻¹. Sachant que ces voltampérogrammes ont été enregistrés à partir d'une solution électrolytique aqueuse d'acide perchlorique molaire, ils ne peuvent montrer que la réactivité électrochimique d'une (fraction de) monocouche de la sonde redox greffée.

IV.B.3. Variation des densités de courant de pic en fonction de la vitesse de balayage

Le greffage chimique sur les électrodes d'a-CN_x a été confirmé par une meilleure exploitation de la Figure IV-4 en traçant la variation des densités de courant des pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour chacun des quatre échantillons d'a-CN_x (voir Figure IV-6).

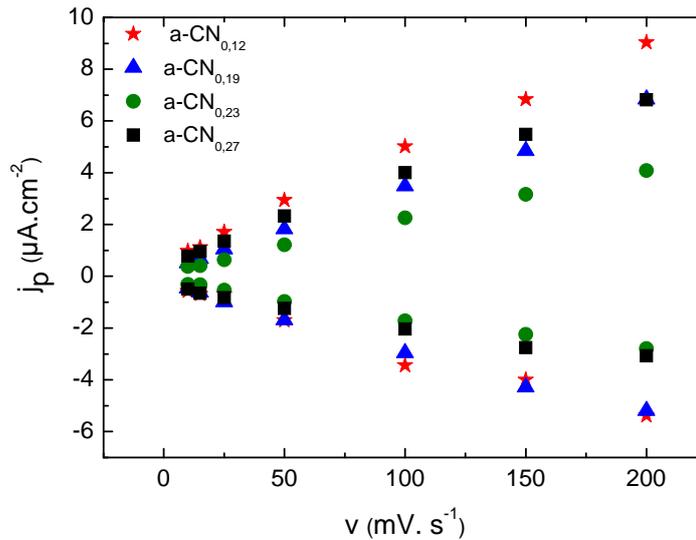


Figure IV-6 : Densité de courant de pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour les quatre échantillons d'a-CN_x (données issues de la Figure IV-4 pour a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}).

La dépendance linéaire observée sur la Figure IV-7 entre la densité de courant de pic et la vitesse de balayage pour tous les échantillons d'a-CN_x est en effet en très bon accord avec celle prédite par la théorie de la voltampérométrie cyclique pour une monocouche moléculaire électroactive immobilisée. L'équation (2) est établie pour un transfert d'électron rapide (correspondant ici à l'oxydation du ferrocène en ferricinium):

$$j_{pa} = I_{pa} / A = \frac{n^2 F^2}{4RT} v \Gamma_R \quad (\text{Eq. IV.2})$$

F : constante de faraday (96 485 C.mol⁻¹)

R : constante des gaz parfaits (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹)

T : température (K)

Γ_R : concentration superficielle des molécules greffées (mol. cm⁻²)

j_{pa}, I_{pa}, A, n et v ont les mêmes significations que dans l'équation (1)

Selon cette théorie, le rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ devrait être égal à 1 quelle que soit la vitesse de balayage pour tous les échantillons d'a-CN_x étudiés dans ce travail. Ce rapport est calculé en fonction de la vitesse de balayage pour chacun des quatre échantillons d'a-CN_x et présenté dans la Figure IV-7.

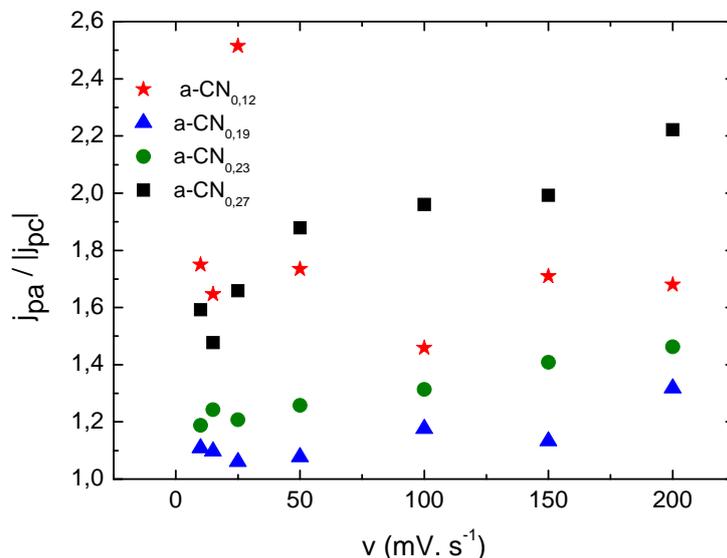


Figure IV-7 : Rapport des densités de courant de pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour les quatre échantillons d'a-CN_x (données issues de la Figure IV-4 pour a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}).

D'après ce graphique, on constate que le rapport des densités de courant de pic anodique et cathodique est toujours supérieur à la valeur théorique attendue. Ceci résulte du fait que la valeur absolue de la densité de courant de pic cathodique est toujours inférieure à celle de la densité de courant de pic anodique.

Il est important de noter ici que le rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ et ΔE_p suivent la même variation par rapport aux valeurs théoriques en fonction du contenu en azote dans le film. En effet, on remarque que pour l'échantillon a-CN_{0,19}, les valeurs de ΔE_p et du rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ sont les plus proches de la théorie de la voltampérométrie cyclique ($j_{pa} / |j_{pc}| = 1$ et $\Delta E_p = 0$ mV). Parallèlement, l'échantillon a-CN_{0,27} produit les valeurs les plus éloignées de la théorie pour ces deux mêmes critères. Par ailleurs, les échantillons a-CN_{0,12} et a-CN_{0,23} présentent un comportement intermédiaire en raison des valeurs de $j_{pa} / |j_{pc}|$ et ΔE_p qui apparaissent modérément éloignées de la théorie.

Un autre point important réside dans la détermination de la concentration superficielle des molécules greffées Γ par l'intermédiaire de liaisons covalentes de type peptidique sur la surface d'a-CN_x à l'aide des deux équations (2) et (3).

$$Q_a = n F A \Gamma \quad (\text{Eq. IV.3})$$

Dans cette équation, Q_a est la charge anodique coulombienne mesurée à partir des voltampérogrammes de la Figure IV-4 après soustraction du courant capacitif. L'équation (3) a été préférée à l'équation (2) pour la détermination de Γ en raison des différentes formes de pics anodiques observées sur la Figure IV-4.

La charge anodique a été utilisée plutôt que la charge cathodique afin d'éviter toute erreur résultant d'une éventuelle dégradation de la monocouche greffée qui pourrait résulter, par exemple, de l'instabilité du groupement ferricinium dans une solution aqueuse acide [8].

Les valeurs de Γ sont calculées pour les quatre échantillons d'a-CN_x à partir des charges anodiques et présentées dans le tableau suivant :

| Echantillons | Q_a (C.cm ⁻²) | Γ (moles.cm ⁻²) | Taux de couverture (%) |
|----------------------|--------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|
| a-CN _{0,12} | 1,68 10 ⁻⁶ | 3,21 10 ⁻¹¹ | 6,6 |
| a-CN _{0,19} | 1,64 10 ⁻⁶ | 2,67 10 ⁻¹¹ | 5,5 |
| a-CN _{0,23} | 1,60 10 ⁻⁶ | 2,59 10 ⁻¹¹ | 5,3 |
| a-CN _{0,27} | 1,37 10 ⁻⁶ | 1,57 10 ⁻¹¹ | 3,2 |

Tableau IV-1 : Calcul de la concentration superficielle Γ des molécules greffées et de leur pourcentage de couverture (données issues de la Figure IV-4 pour a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27})

Le taux de couverture déterminé pour le greffon **4** sur les différentes électrodes a été calculé en considérant une valeur de 34,2 Å² pour l'aire de la surface moléculaire projetée du ferrocène correspondant à une orientation droite de cette molécule lorsqu'elle est greffée sur la surface d'a-CN_x (voir tableau 1). D'après ces calculs, on constate que le taux de couverture est inférieur à 7 % quel que soit l'échantillon d'a-CN_x.

IV.B.4. Etude par XPS

La présence d'une monocouche moléculaire d'une sonde redox greffée a été confirmée par les résultats obtenus par XPS et qui sont réalisés sur un échantillon d'a-CN_{0,23} greffé. Le spectre XPS enregistré est présenté dans le graphe suivant.

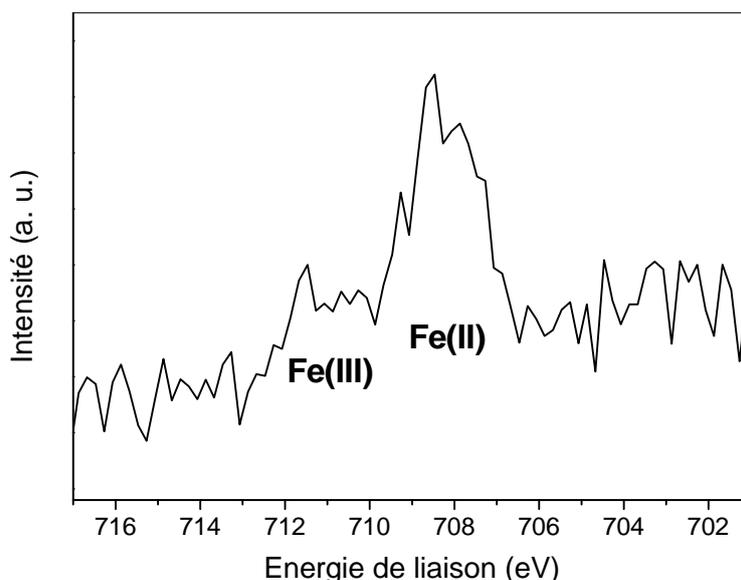


Figure IV-8 : Spectre XPS de la région Fe2p_{3/2} pour l'échantillon d'a-CN_{0,23} greffé avec le composé **4**.

L'analyse XPS démontre la présence du ferrocène greffé sur la surface d'a-CN_x. En effet, sur le spectre global, aucun pic de fer n'a été détecté (spectre non montré) mais par contre le spectre en haute résolution enregistré dans la région Fe2p_{3/2} montre deux contributions. La principale à 708 eV est attribuée au ferrocène Fe (II) tandis que l'autre peut être attribuée à Fe (III) qui peut résulter de ferrocénium en raison de la manipulation des échantillons [8-10]. On peut supposer que l'absence de la contribution de Fe sur le spectre global nous indique que la couverture de la surface par le greffon **4** est faible.

Cette technique a effectivement fourni une preuve de la présence de l'élément fer, avec un degré d'oxydation + II, à la surface de cette électrode [9] et donc du greffage covalent de greffons à base de ferrocène.

IV.C. Electroactivité des greffons sans bras espaceur immobilisés sur des électrodes d'a-CN_x

IV.C.1. Etude par voltampérométrie cyclique

Dans une série parallèle d'expériences, deux échantillons d'a-CN_x obtenus pour un pourcentage de 3% et 30% de N₂ dans le mélange de gaz (a-CN_{0,12} et a-CN_{0,27}) ont été

soumis à une procédure impliquant le greffage du composé **2** sans bras espaceur, (6 mM) dans une solution de THF. La durée de greffage et la température étaient de 4 heures et 40°C respectivement. Ces échantillons ont été montés en électrode de travail puis utilisés dans une solution aqueuse molaire d'acide perchlorique afin de tester le comportement électrochimique de la sonde redox greffée en utilisant la voltampérométrie cyclique. Les voltampérogrammes, enregistrés à des vitesses de balayage différentes, sont présentés sur la Figure IV-9 ci-dessous :

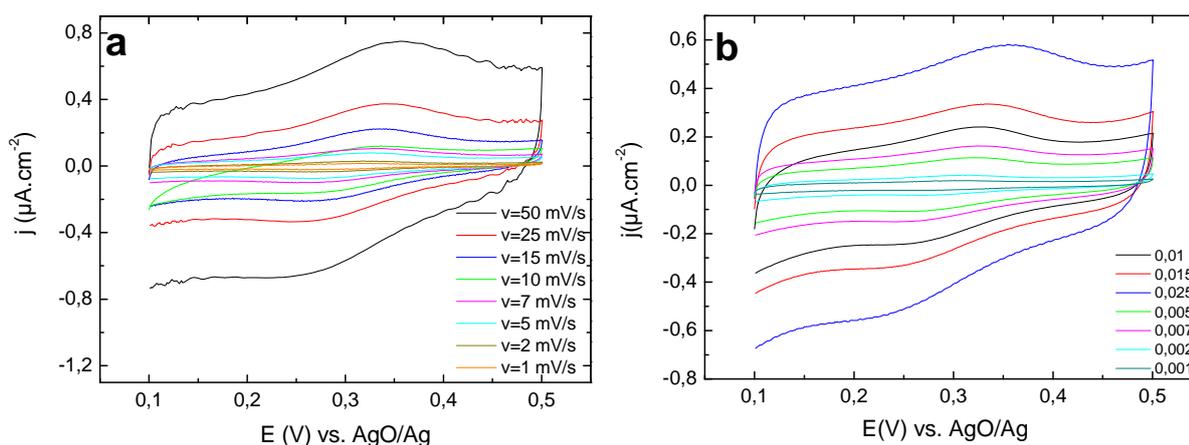


Figure IV-9 : Voltampérogrammes obtenus à partir des électrodes d'a-CN_x greffées avec la molécule sans espaceur à différentes vitesses de balayage, HClO₄:1M, CE : grille de Pt, Réf : AgO/Ag
a) a-CN_{0,12} et b) a-CN_{0,27}

D'après ces graphes, on remarque que les voltampérogrammes enregistrés sur la molécule sans bras espaceur ressemblent fortement à ceux obtenus avec la molécule avec le bras espaceur. En effet, ils présentent un pic anodique et un pic cathodique qui révèlent le comportement électrochimique d'un greffon immobilisé à la surface des échantillons d'a-CN_x.

IV.C.2. Variation des densités de courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage

La variation des densités de courant de pic anodique et cathodique en fonction des vitesses de balayage sur les deux échantillons d'a-CN_x a été tracée dans le graphe ci-dessous.

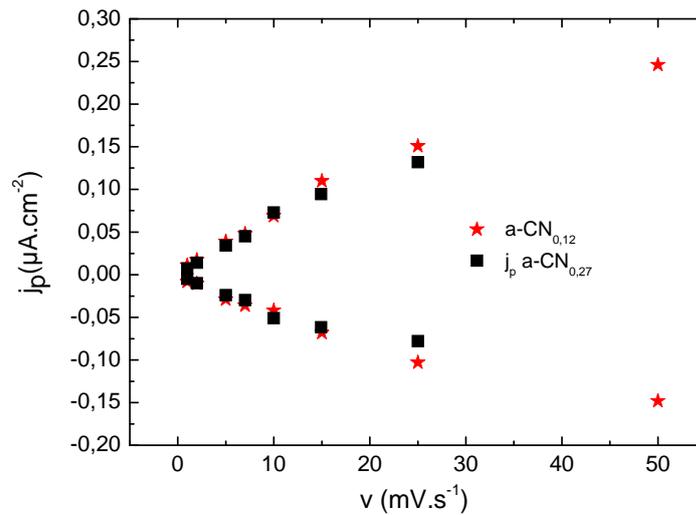


Figure IV-10 : Densité de courant de pic anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour les deux échantillons a-CN_{0,12} et a-CN_{0,27}.

Pour les deux électrodes, les densités de courant de pic anodique et cathodique varient linéairement en fonction de la vitesse de balayage. Ce comportement est en accord avec la théorie de la voltampérométrie cyclique d'une monocouche moléculaire immobilisée.

Le rapport $j_{pa} / |j_{pc}|$ a été calculé en fonction de la vitesse de balayage pour les deux échantillons d'a-CN_x. Il varie majoritairement entre 1,3 et 1,6. Les valeurs mesurées sont présentées dans la Figure IV-11.

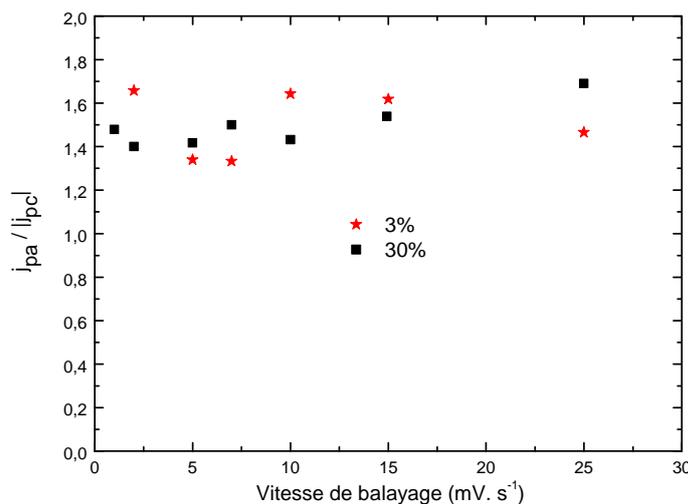


Figure IV-11 : Rapport de densité de courant de pics anodique et cathodique en fonction de la vitesse de balayage pour les deux échantillons d'a-CN_{0,12} et a-CN_{0,27}

IV.C.3. Variation des différences de potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage

La différence de potentiel de pic ΔE_p varie entre 60 et 80 mV et la concentration superficielle Γ de la sonde redox **2** greffée de façon covalente est de $9,3 \cdot 10^{-12}$ et $6,7 \cdot 10^{-12}$ mol.cm⁻² sur les échantillons a-CN_{0,12} et a-CN_{0,27} respectivement.

La concentration superficielle Γ de la sonde **2** sans bras espaceur est inférieure à celle obtenue avec la sonde **4** avec bras espaceur pour ces deux échantillons d'a-CN_x. Il semble que les valeurs calculées de Γ pour les deux sondes sont plus faibles pour a-CN_{0,27} que pour a-CN_{0,12}.

A ce stade, la comparaison de la concentration superficielle de chacune des deux sondes, celles avec et sans bras espaceur, peut être commentée. Les valeurs plus élevées de la concentration superficielle de la sonde **4** avec bras espaceur quel que soit le taux d'azote atomique dans les couches minces d'a-CN_x pourraient révéler une distribution non homogène des groupements amines distribués plutôt sous forme d'îlots denses à la surface d'a-CN_x qui seraient de plus en plus rares lorsque le contenu en azote atomique augmente dans le volume du film. Cette conclusion peut être tirée du fait que le bras espaceur du greffon **4** est susceptible de lui permettre d'être plus systématiquement greffé sur un îlot dense de groupements amine. En comparaison, on peut dire que la sonde redox **2** sans bras espaceur n'a pas été systématiquement greffée sur chaque groupement amine en raison de l'encombrement stérique résultant d'une trop grande proximité des groupements amines à la surface d'a-CN_x.

IV.D. Discussion

Dans cette étude, le greffage covalent de deux sondes redox a été réalisé sur des échantillons d'a-CN_x déposés sur silicium dopé « p » en utilisant la formation de groupements fonctionnels de type amide entre des groupements amines de surface, primaires ou secondaires, et le groupement terminal fluorocarbonyl d'une sonde redox à base de ferrocène. Il faut préciser ici que, puisque des groupements imines ont également été identifiés à la surface des couches minces d'a-CN_x [2-3], on ne peut pas exclure leur acylation et le greffage covalent de nos sondes redox **2** ou **4** à base de ferrocène au cours de l'étape de greffage réalisée en milieu THF. Il est néanmoins peu probable que ces dernières participent aux réponses électrochimiques apparaissant sur les Figures IV-4 et IV-9. Les imines sont en effet

connues pour s'hydrolyser et produire ainsi de l'ammoniaque (ou des amines primaires) en milieu acide aqueux, selon qu'elles sont non-substituées ou substituées respectivement [11-12]. Le mécanisme global d'hydrolyse des imines repose sur l'addition d'eau sur la double liaison C=N, ce qui conduit à la libération de l'amine à partir d'un intermédiaire tétraédrique. Une telle réaction d'hydrolyse est très probable au cours des tests électrochimiques de nos couches greffées puisque la solution électrolytique utilisée est précisément une solution aqueuse d'acide perchlorique molaire.

Il apparaît à travers ce travail que le comportement électrochimique de nos sondes redox greffées est différent d'un échantillon d'a-CN_x à un autre, en fonction du contenu en azote atomique dans le volume de ces films. Nous avons en effet observé que le comportement électrochimique du greffon **4** immobilisé sur l'électrode a-CN_{0,19} est le plus proche de la théorie ($j_{pa} / |j_{pc}|$ est proche de 1, ΔE_p est proche de zéro et j_{pa} et j_{pc} varient linéairement en fonction de la vitesse de balayage), à l'inverse de celui observé sur les autres électrodes d'a-CN_x. De façon à savoir si cette observation reflète l'influence désormais bien établie, mais encore mal comprise, du contenu en azote dans le film sur la conductivité électronique de surface et/ou la réactivité électrochimique de nos couches minces d'a-CN_x, les mesures de conductivités déjà illustrées sur la Figure III-26 ont été exploitées. Elles révèlent des lois de dépendance différentes pour la conductivité électronique et la réactivité électrochimique vis-à-vis du contenu du film en azote atomique. Ainsi, l'électrode a-CN_{0,27} se révèle être l'électrode la plus conductrice alors que c'est aussi la moins réactive électrochimiquement vis-à-vis de nos sondes redox greffées. Autrement dit, le comportement électrochimique observé pour ces électrodes d'a-CN_x modifiées reflète plus sûrement une influence significative du contenu en azote atomique de nos couches d'a-CN_x sur leur réactivité électrochimique que sur leur conductivité électronique. Cette hypothèse peut aussi expliquer le comportement électrochimique très anormal de l'échantillon a-CN_{0,27} ($j_{pa} / |j_{pc}|$ est égal à 2,2 à une vitesse de balayage de 200 mV.s⁻¹) qui possède la plus faible réactivité électrochimique tout en présentant la plus forte conductivité parmi tous les échantillons observés (voir aussi les enseignements du chapitre III).

Ces résultats nous permettent peut être pour la première fois, de confirmer la formation spontanée de groupements amine à la surface de ces films. Nous montrons également que la concentration superficielle de ces groupements amine diminue lorsque le taux d'azote atomique augmente dans ces matériaux. Bien que ces conclusions soient fondamentales pour certaines applications de ces matériaux d'électrode innovants, elles ne

sont pas suffisantes pour établir une meilleure compréhension de la répartition des différents types d'hybridation et de groupements fonctionnels existant entre le carbone et l'azote dans ces films en fonction du taux d'azote atomique dans le film. Rappelons ici que, alors que des contenus en azote plutôt faibles produisent surtout des hybridations de type sp^3 ou sp^2 conduisant à des films plus denses à l'échelle atomique, des contenus élevés en azote sont susceptibles de produire des structures plus amorphes et plus expansées contenant notamment un grand nombre d'hybridations de type sp^1 (nitriles) [13-15]. En tous cas, si l'on considère i) le faible contenu en azote atomique dans nos couches minces d'a-CN_x (seulement 27 atomes d'azote pour 100 atomes de carbone dans a-CN_{0,27}, le matériau le plus chargé en azote parmi ceux étudiés dans ce travail) et ii) le fait que l'azote est distribué sur une grande diversité de groupements fonctionnels [16], la concentration superficielle en groupements amines déterminée dans ce travail apparaît raisonnable.

IV.E. Conclusion

Une stratégie basée sur le greffage covalent d'une sonde redox a été utilisée avec succès pour comptabiliser les groupements amines se formant spontanément à la surface des couches minces d'a-CN_x en bénéficiant de leur réactivité chimique sous des conditions ambiantes. La sélectivité de la réaction de greffage est basée sur la formation d'une liaison de type amide entre le groupement amine de la surface et un groupe fluorocarbonyl de la sonde redox greffée. Les résultats obtenus à partir de la voltampérométrie cyclique ont permis de comparer le comportement électrochimique des sondes greffées, avec ou sans bras espaceur, avec celui de la sonde diffusant librement en solution. Ceci a été rendu possible grâce à une analyse détaillée des voltampérogrammes obtenus. Par comparaison avec les caractéristiques prévues par la théorie pour des voltampérogrammes correspondant à une monocouche de sondes redox réversibles et immobilisées, les valeurs de ΔE_p et de $j_{pa} / |j_{pc}|$ ont révélé des valeurs inattendues. Par ailleurs, ces critères varient avec le taux d'azote atomique dans le film d'a-CN_x, ce qui confirme l'influence déjà bien connue de ce critère sur leur réactivité électrochimique, et non celle sur leur conductivité électronique (voir les mesures de conductivité de la Figure III-26). En effet, l'électrode a-CN_{0,19} offre la meilleure réactivité électrochimique vis-à-vis de la couche greffée alors que l'électrode a-CN_{0,27} présente la meilleure conductivité électronique parmi les échantillons d'a-CN_x étudiés.

L'exploitation des voltampérogrammes a également révélé que les groupements amine de surfaces sont généralement peu nombreux, et de moins en moins nombreux quand le taux d'azote augmente dans le film. En conséquence, de nouvelles investigations devront être réalisées pour développer des traitements de surface permettent une augmentation du nombre des groupements amines à la surface des couches minces d'a-CN_x.

Références

- [1] J. Robertson, C.A. Davis, *Diamond Relat. Mater.*, **4** (1995) 441.
- [2] A. Lagrini, C. Deslouis, H. Cachet, M. Benlahsen, S. Charvet, *Electrochem. Comm.*, **6**, (2004) 245.
- [3] A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, H. Cachet, C. Deslouis, *Diamond Relat. Mater.*, **16** (2007) 1378.
- [4] A. Bousetta, M. Lu, A. Bensaoula, A. Schultz, *Appl. Phys. Lett.*, **65** (1994) 696.
- [5] O. Durand-Drouhin, M. Benlahsen, *Solid State Commun.* **131** (2004) 425.
- [6] M.A.K. Khan, D.S. Thomas, H.-B. Kraatz, *Inorg. Chim. Acta*, **359** (2006) 3339.
- [7] A.J. Bard & L.R. Faulkner, *Electrochemistry, principles, methods and applications*, Eds Masson, New-York, (1983).
- [8] T. Kondo, H. Hoshi, K. Honda, Y. Einaga, A. Fujishima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 11887.
- [9] G. Riveros, G. González, B. Chornik, *J. Braz. Chem. Soc.*, **21** (2010) 25.
- [10] B. Fischer, M.S. Wrighton, M. Umana, R.W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (1979) 3442.
- [11] J. Hine, J.C. Craig, J.G. Underwood II, F.A. Via, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 5194.
- [12] E.H. Cordes, W.P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2843.
- [13] A. Majumdar, J. Schäfer, J. Mishra, P. D. Ghose, J. Meichsner, R. Hippler, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 6437.
- [14] S.S. Roy, R. McCann, P. Papakonstantinou, P. Maguire, J.A. McLaughlin, *Thin Solid Films*, **482** (2005) 145.
- [15] N.E. Derradji, M.L. Mahdjoubi, H. Belkhir, N. Mumumbila, B. Angleraud, P.-Y. Tessier, *Thin Solid Films*, **482** (2005) 258.
- [16] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 155306.

*Chapitre V: Tentatives d'élaborations
de sondes mixtes AFM-électrochimiques*

Chapitre V : Tentatives d'élaborations de sondes mixtes AFM-électrochimiques

Dans ce chapitre, nous avons tenté d'élaborer des sondes hybrides AFM-électrochimiques à partir de sondes de contact-AFM. Cette étude vise à développer un nouveau mode de fonctionnement de l'AFM nommé AFM à sonde électrochimique (ou ECP-AFM pour « ElectroChemical Probe-Atomic Force Microscopy). Ce couplage pourra être destiné par exemple à sonder localement les hétérogénéités de réactivité électrochimique ou les zones de greffage de nos électrodes a-CN_x en associant certains des modes de fonctionnement de la SECM (mode feedback, ...) aux modes de fonctionnement parmi les plus fondamentaux de l'AFM (mode contact ou tapping par exemple). Dans ce type d'études, l'objectif pourra consister par exemple à identifier la corrélation éventuelle liant à l'échelle locale les quatre propriétés que sont la topographie, la conductivité de surface, la réactivité électrochimique et la composition chimique locale. Rappelons ici que la conductivité électronique locale et la topographie sont déjà accessibles en simultanément avec une résolution nanométrique grâce au mode current-sensing de l'AFM (CS-AFM). La détermination de la composition chimique locale est plus difficile d'accès mais peut être approchée à partir de celle déterminée à l'échelle globale par exemple par XPS et de propriétés mesurées à l'échelle locale (comme la conductivité électronique).

Il est nécessaire pour cela que soit développée une sonde AFM, se comportant par nature comme un capteur de force, qui puisse jouer simultanément le rôle d'une nanosonde électrochimique. L'élaboration d'une telle sonde bivalente à partir de sondes de contact-AFM commerciales classiques constituera évidemment une étape déterminante dans le développement du couplage AFM / nanosonde électrochimique.

Dans le paragraphe suivant, les choix de la stratégie d'élaboration de sondes mixtes AFM-électrochimiques et du type de sondes AFM de départ seront justifiés. En outre, toutes les étapes de développement de sondes mixtes seront détaillées en présentant le mode opératoire utilisé et les résultats obtenus durant cette étude.

V.A. Choix de la stratégie à appliquer : la sonde de contact-AFM comme point de départ.

Notre objectif est de réaliser des sondes mixtes AFM/électrochimiques qui donc doivent présenter un comportement et une sensibilité propres aux capteurs de forces couramment utilisés en mode contact de l'AFM. Les sondes AFM utilisées dans ce travail seront donc dans un premier temps de type AFM-contact et disponibles dans le commerce. De telles sondes présentent des caractéristiques géométriques, et donc une constante de raideur, qui sont optimisées pour ce rôle de capteur de forces. Elles constituent de ce fait un point de départ idéal pour notre stratégie d'élaboration de sondes mixtes. Elles nous ont été fournies par Nanoandmore. Il s'agit de sondes constituées d'un chip rectangulaire et de quatre cantilevers triangulaires (deux grands et deux petits) placés deux à deux de chaque côté du chip et portant chacun une pointe isolante à base de nitrure de silicium (Si_3N_4). Conformément à la méthode d'élaboration retenue par le fabricant, la face arrière de cette sonde est recouverte d'une couche de chrome qui sert de couche d'accrochage pour une seconde couche métallique, en l'occurrence une couche d'or, qui couvre à son tour cette face arrière. La constante de raideur des cantilevers est de 0,08 N/m pour les grands cantilevers et 0,32 N/m pour les petits cantilevers. Les faibles valeurs de la constante de raideur des cantilevers révèlent la souplesse de ces sondes qui constitue un grand avantage pendant l'imagerie. En effet, les risques d'obtenir un contact pointe/échantillon raide, et donc d'endommager les échantillons mous (comme les échantillons biologiques ou les polymères) ou d'user la pointe par un phénomène d'abrasion sur des échantillons très abrasifs (c'est-à-dire à la fois rugueux et durs) s'en trouvent ainsi réduits.

Dans notre progression vers l'élaboration de sondes mixtes AFM/électrochimiques à base d' a-CN_x , nous avons souhaité développer dans un premier temps une stratégie excluant a-CN_x et les diverses difficultés qui lui sont liées. Nous avons donc opté pour une stratégie où le film conducteur est une couche mince d'or, un métal dont le comportement électrochimique est bien connu, notamment en milieu aqueux acide. Une telle démarche nous a permis d'aborder un certain nombre de points cruciaux (connexion électrique de la sonde AFM-électrochimique au potentiostat qui soit compatible avec la positionnement de celle-ci en situation de travail en AFM, contact électrique entre les deux faces du chip, électrochimie sur la face arrière, passivation) dans la transformation d'une sonde AFM par nature non-conductrice en une électrode de taille réduite constituée d'un matériau d'électrode connu.

V.B. Stratégie pointe contact / or / P-oPD

V.B.1. Optimisation de la dorure et tests électrochimiques

Après avoir choisi le type de sonde, la première étape consiste donc à la rendre conductrice. Un film d'or de 15 nm d'épaisseur a été déposé par pulvérisation sous vide sur la face avant du chip, c'est-à-dire du côté des pointes en utilisant un réacteur de dépôt sous plasma d'argon (Balzers SCD 40). Cette sonde a été montée en électrode de travail en collant un fil conducteur de très petit diamètre sur ce côté. Le contact électrique entre le fil et la face métallisée du chip est assuré par une gouttelette de peinture d'argent que l'on laisse sécher pendant 15 minutes. Celle-ci est ensuite isolée électriquement à l'aide d'un fin film de colle araldite formée d'un mélange de 50 % de résine et 50 % de durcisseur.

Le comportement électrochimique de cette électrode a été étudié en utilisant comme technique la voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,1 M). Les voltampérogrammes obtenus montrent un comportement électrochimique très différent de celui prévu pour une électrode d'or. Une telle réponse révèle que la bicouche chrome/or déposée par le fabricant sur la face arrière du chip est en contact électrique avec la couche d'or déposée sur la face avant et fait ainsi office d'électrode en même temps que cette dernière. L'imagerie par SEM-FEG a permis par ailleurs d'observer que la bicouche Cr/Au est très fine (quelques nanomètres conformément aux indications du fournisseur) et que la couche d'or est poreuse et permet donc l'exposition du chrome à la solution électrolytique.

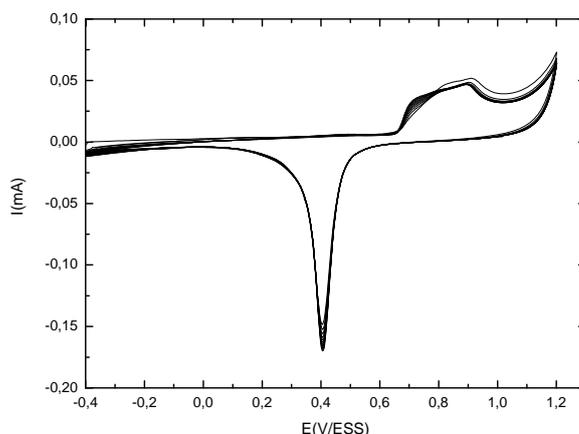


Figure V-1 : Voltampérogramme (10 cycles consécutifs) obtenu sur un chip doré sur les deux faces dans une solution d'acide sulfurique 0,1 M. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹. CE : grille de Pt. Réf: ESS.

Pour résoudre ce problème, une deuxième couche d'or d'une épaisseur de 25 nm a été déposée par sputtering sur la face arrière du chip. Le voltampérogramme enregistré sur ce chip doré par nos soins des deux côtés est présenté sur la Figure V-1.

Le comportement électrochimique observé sur ce graphe est similaire à celui prévu pour une électrode d'or massive. Ce voltampérogramme montre en effet une vague d'oxydation attribuée dans la littérature à la formation d'oxy-hydroxydes d'or selon un mécanisme complexe dépendant notamment de l'orientation cristallographique de la surface d'or, du pH et de l'anion de l'acide, ce dernier étant fréquemment adsorbé à la surface de l'or selon un mécanisme dicté par le potentiel appliqué à l'électrode [1].

V.B.2. Passivation par électrodépôt de P-oPD : tests électrochimiques et par SEM-FEG

V.B.2.a. Electrodépôt de P-oPD

La passivation de cette électrode a été réalisée au moyen de l'électrodépôt d'un polymère isolant à partir d'un monomère électropolymérisable. La stratégie suivie est de déposer le poly-(*ortho*-phénylènediamine, P-oPD) sur la totalité d'une sonde AFM-contact dorée sur les deux faces. Le choix de ce polymère est basé sur son comportement passivant et autobloquant [2-4].

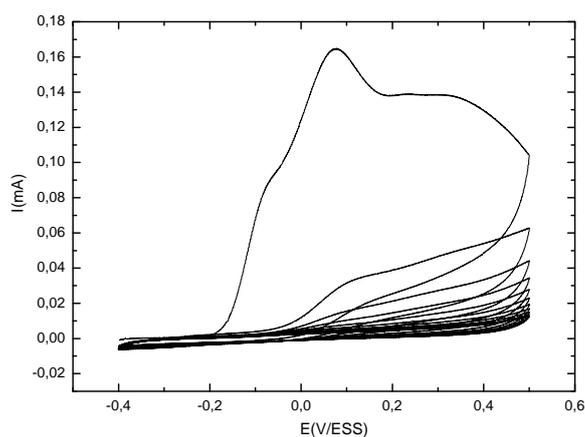


Figure V-2 : Voltampérogrammes consécutifs (10 cycles) permettant le dépôt d'un film polymère passivant de P-oPD par électropolymérisation de l'*ortho*-phénylène diamine (oPD, 5 mM) sur une sonde AFM dorée sur les deux faces dans KNO_3 (0,1 M). Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. CE : grille de Pt. Réf : ESS.

Pour cela, le monomère (oPD, 5 mM) a été dissous dans une solution aqueuse de KNO_3 (0,1 M) qui a été ensuite agitée pendant quelques minutes. L'électropolymérisation de ce monomère est effectuée par voltampérométrie cyclique (10 cycles consécutifs) avec une vitesse de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (voir Figure V-2). Sur le premier cycle de ce voltampérogramme, on observe un pic centré à environ 0,07 V correspondant à la réaction d'oxydation électrochimique du monomère oPD, précédé d'un épaulement à -0,06 V attribué à un processus d'adsorption du monomère et suivi d'une vague plus anodique vers 0,32 V qui est également susceptible d'être dûe à l'oxydation électrochimique d'oligomères ou du polymère [5-6]. On observe clairement que l'intensité de ces pics et épaulements diminue brutalement sur le second cycle et continue encore à diminuer mais plus lentement au cours des cycles suivants, ce qui suggère fortement le dépôt d'un film passivant de P-oPD résultant de l'électropolymérisation de l'oPD selon un mécanisme décrit en détail dans la littérature [7]. Une telle évolution du courant anodique indique en effet que la surface de l'électrode de travail est devenue presque totalement inactive pour l'oxydation électrochimique du monomère dès la fin du premier balayage aller du potentiel. Puisque aucune nouvelle vague, anodique ou cathodique, n'apparaît dans la zone de potentiel explorée, on peut conclure que le polymère produit est électrochimiquement inactif dans cette gamme de potentiel et est donc auto-bloquant vis-à-vis de sa propre croissance.

V.B.2.b. Tests électrochimiques et par SEM-FEG de la passivation.

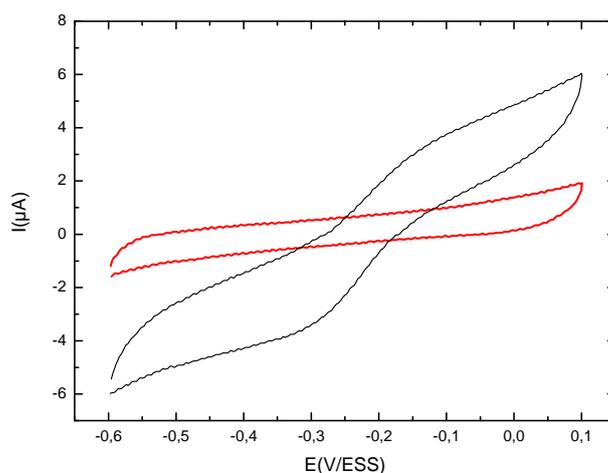


Figure V-3 : Voltampérométries consécutives (10 cycles) obtenus sur une sonde AFM dorée puis passivée une fois (voir courbe noire), deux fois (voir courbe rouge) par dépôt de P-oPD sur ses deux faces dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure de potassium $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) + KNO_3 (0,1 M). Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. CE : grille de Pt. Réf : ESS.

La réponse électrochimique de l'électrode constituée par l'ensemble chip/cantilever/pointe recouvert d'or puis passivé par un dépôt de P-oPD a été étudiée après transfert dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure de potassium (couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $2 \cdot 10^{-3}$ M) et de KNO_3 (0,1 M) (voir Figure V-3, courbe noire). Ce voltampérogramme présente une forme sigmoïdale typique de celle obtenue sur ultramicroélectrode (UME) dans le cas d'un couple redox rapide [8]. De telles électrodes ont pour caractéristique le fait que l'état stationnaire peut y être atteint pour des temps courts. Pour un certain nombre de géométries d'UMEs (disque plan, cône, pyramide, ...), une relation simple permet d'exprimer le courant limite en fonction d'un paramètre géométrique caractéristique de l'UME (rayon par exemple) dans le cas précis de couples redox rapides.

On peut observer sur cette Figure que le courant limite mesuré est de l'ordre de quelques microampères, ce qui révèle une passivation imparfaite de notre électrode. Cette remarque nous a conduit à l'inspecter avec attention afin d'identifier le type de défaut que présente notre film passivant (voir Figure V-4).

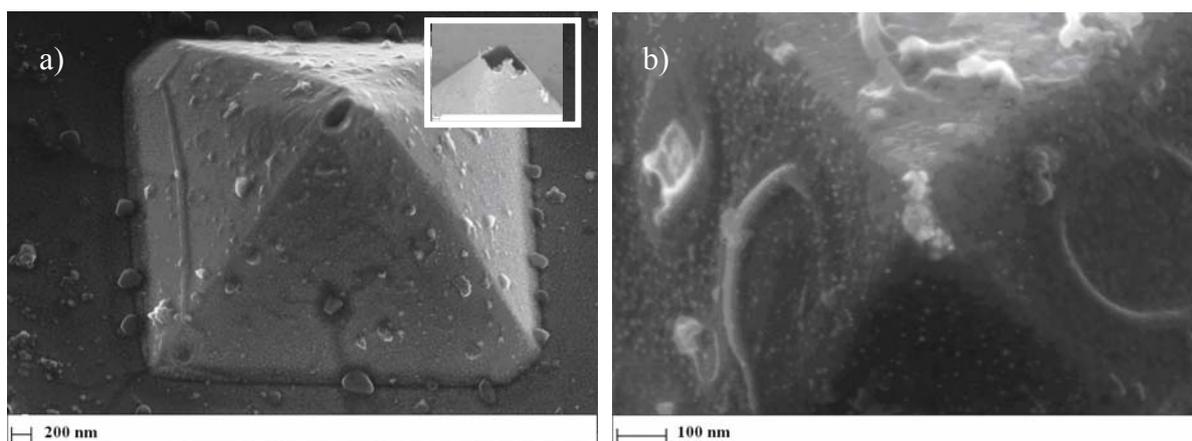


Figure V-4 : Images SEM-FEG obtenu sur un chip passivé a) une fois, b) deux fois par dépôt par voie électrochimique d'un film de P-oPD. Encart : autre exemple de pointe dénudée « spontanément ».

Cette image montre la présence d'une déchirure du film électrodéposé au niveau de l'apex de la pointe (voir Figure V-4a et encart). Ce phénomène observé est vraisemblablement dû aux tensions mécaniques subies par le film de P-oPD sous l'effet de l'apex de la pointe AFM pyramidale. Sachant que le défaut ainsi formé est de forme ellipsoïdale (voir Figure 4a) et que l'aire d'une ellipse est $A_{\text{ellipse}} = \pi ab$ (avec a et b étant les demi-longueurs du grand axe et du petit axe de l'ellipse respectivement), on peut estimer l'aire de ce défaut et donc celle de

la surface d'or exposée à la solution à $0,025 \mu\text{m}^2$ environ (soit l'équivalent d'un disque de 90 nm de rayon environ).

Afin de combler ce défaut produit spontanément lors de la phase de dépôt du film de P-oPD, une seconde étape de dépôt de P-oPD a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites précédemment (voir Figure V.2). L'électroactivité de la sonde AFM désormais passivée à la suite de deux étapes de dépôt de P-oPD a été à nouveau étudiée dans une solution aqueuse de ferri-ferrocyanure de potassium ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, 2.10^{-3} M) et de KNO_3 (0,1 M) (voir Figure V-3, courbe rouge). Si on compare les deux voltampérogrammes obtenus avant et après la seconde passivation, on observe une disparition totale de la forme sigmoïdale du voltampérogramme et donc du courant faradique attribué au couple redox ferri-ferro. Le voltampérogramme rouge ne montre donc qu'un courant capacitif résiduel. Le colmatage du défaut observé sur la Figure V-4a a été vérifié par SEM-FEG (voir Figure V-4b). Cette Figure démontre bien la nécessité et l'efficacité de la seconde étape de passivation par électrodépôt de P-oPD puisque la zone déchirée du film de P-oPD apparaît désormais complètement fermée.

V.B.2.c. Détermination de la porosité des films de P-oPD par électrochimie

Le courant limite attendu sur une UME disque plan ayant la même aire que la zone trouée du film de P-oPD observée sur la Figure V.4a a été estimé par le calcul. Il a ainsi été démontré que le courant limite mesuré sur la Figure V.3 (courbe noire) est beaucoup trop important pour être seulement dû à la déchirure du film de P-oPD observée sur la Figure V.4a. On peut par exemple suggérer comme autre origine de ce courant faradique trop élevé le caractère poreux du film de P-oPD. Afin de déterminer sa porosité, un film a été déposé par voie électrochimique sur une électrode statique de Pt (rayon = 1 mm) en utilisant les conditions expérimentales de la Figure V.2 dans une solution aqueuse de KNO_3 (0,1 M). Le comportement électrochimique de ce film a été étudié en utilisant un dispositif d'électrode tournante. Le choix de ce type d'électrode est motivé par la nécessité d'obtenir un transport de matière par convection bien contrôlé. L'électrode à disque tournant, étudiée par Levich, permet de calculer rigoureusement le flux hydrodynamique à l'électrode de travail [9,10].

La rotation de l'électrode de travail provoque une attraction 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.

Les voltampérogrammes linéaires, enregistrés dans une solution aqueuse de KNO_3 (0,1 M) à différentes vitesses de rotation allant de 100 tours/min jusqu'à 2000 tours/min, sont présentés dans la Figure V-5 :

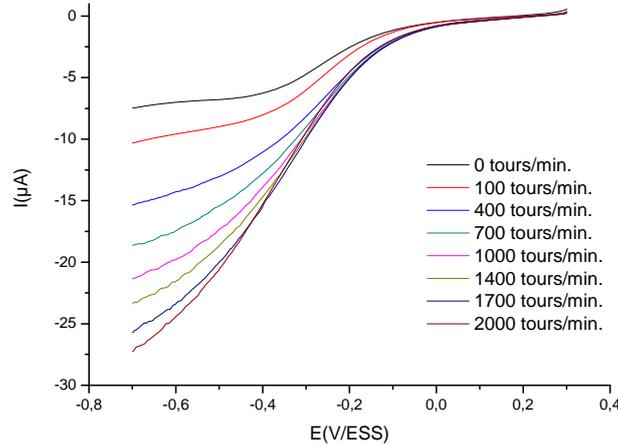


Figure V-5 : Voltampérogrammes obtenus sur une électrode tournante de Pt passivée à différentes vitesses de rotation dans une solution aqueuse de KNO_3 (0,1 M). Vitesse de balayage : $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. CE : grille de Pt. Réf : ESS.

Les valeurs expérimentales du courant limite attribué ici à la réduction de l'oxygène ont été mesurées à un potentiel de $-0,6 \text{ V/ESS}$ pour chacune des vitesses de rotation de l'électrode à partir des voltampérogrammes présentés dans la Figure V-5. Dans le cas d'un processus purement diffusionnel sur électrode plane, l'expression du courant limite pour un transfert électronique rapide est donnée par l'équation de Levich présentée sous la forme suivante :

$$I_L = 0,62 n S F D^{2/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_0 \quad (\text{Eq. V.1})$$

Dans cette équation :

I_L : courant limite de Levich (en A)

n : nombre d'électrons échangés

S : surface de l'électrode de travail (en cm^2)

F : constante de Faraday ($96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)

D : coefficient de diffusion en solution (en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

Ω : vitesse de rotation de l'électrode (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)

ν : viscosité cinématique de la solution électrolytique assimilée à celle de l'eau (en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

C_0 : concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Dans le cas où une couche poreuse et non-conductrice recouvre l'électrode de travail, l'expression du courant limite correspondant à un transfert électronique rapide en fonction de la vitesse de rotation n'est plus donnée par l'Eq. V.1 mais par la relation générale suivante :

$$I = A + I / (B + C \Omega^{1/2}) \quad (\text{Eq. V.2})$$

- A : courant non diffusionnel indépendant de Ω
- B : inverse du courant limite correspondant à une vitesse infinie
- C : inverse du courant limite de diffusion-convection pour un transfert électronique rapide.

Le terme B se calcule à l'aide de la formule ci-dessous :

$$B = \delta_f / (n F D_f C_0 S) \quad (\text{Eq. V.3})$$

Dans cette équation, δ_f représente la valeur de l'épaisseur du film de P-oPD. Cette valeur a été déterminée par la technique de nanograttage par AFM [11] sur un film de P-oPD électrodéposé sur une couche mince de platine lisse (RMS = 8 Å) en utilisant à nouveau les conditions expérimentales de la Figure V.2. Dans un premier temps, la topographie très lisse de ce film de P-oPD a été imagée par AFM en mode tapping (voir la Figure V.6).

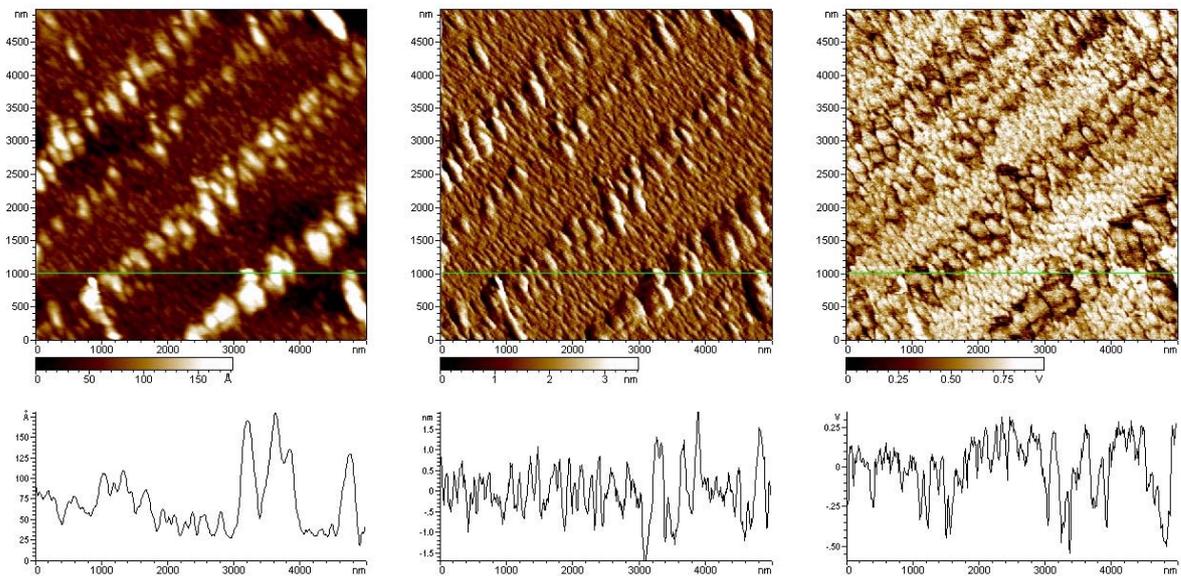


Figure V-6 : Images AFM a) topographie, b) amplitude, c) phase, obtenues sur un film de P-oPD électrodéposé sur une couche mince de platine très lisse (RMS = 8 Å) en utilisant à nouveau les conditions expérimentales de la Figure V.2.

Ce film a ensuite été gratté sur une zone carrée de $4 \mu\text{m}^2$ de surface en mode contact en appliquant une force d'appui de la pointe de 400 nN environ. Cette force a été choisie parce qu'elle permet de gratter sélectivement le film de P-oPD sans endommager la couche mince de platine du dessous. Dans une dernière étape, une zone englobant la zone grattée est imagée en mode tapping (voir Figure V.7). Un profil de l'emprunte produite lors de l'étape de grattage a permis d'estimer l'épaisseur du film de P-oPD à 7,5 nm.

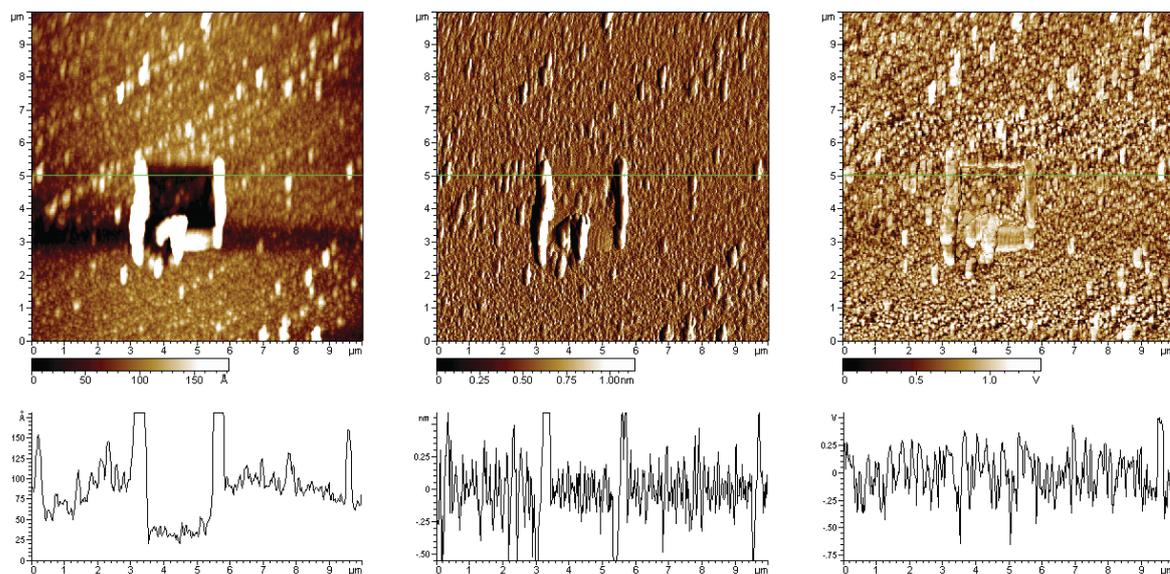


Figure V-7 : Images AFM a) topographie, b) amplitude, c) phase, obtenues après nanograttage sur un film de P-oPD électrodéposé sur une couche mince de platine très lisse ($RMS = 8 \text{ \AA}$) en utilisant les conditions expérimentales de la Figure V.2.

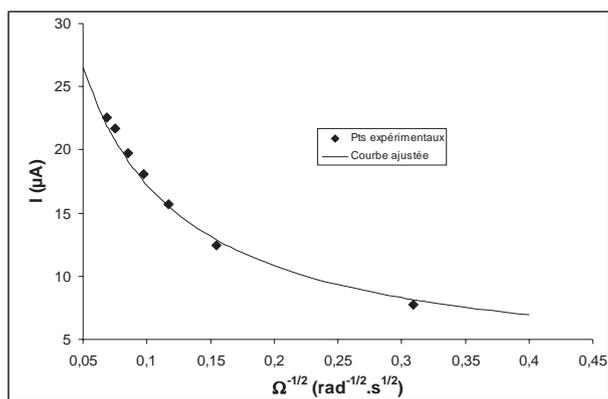


Figure V-8 : Variation du courant limite de réduction de O_2 sur une électrode PoPD/Pt en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode (tracée à partir de la Figure V-5).

Le terme C se calcule quant à lui à l'aide de la formule suivante :

$$C = (0,62 n F S D^{2/3} v^{-1/6} C_0)^{-1} \quad (\text{Eq. V.4})$$

Avec
$$D_f = D \cdot \varepsilon^{1.5} \quad (\text{Eq. V.5})$$

Dans notre cas, la courbe représentant la variation des courants limites mesurés sur la Figure V.5 en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de rotation a été ajustée à l'aide de l'Eq. V.2 (voir Figure V-8) afin de déterminer les termes B et C. Notons que cette opération aurait également pu être effectuée à partir de l'équation V-6 suivante :

$$I / (I-A) = B + C\Omega^{0.5} \quad (\text{Eq. V.6})$$

Ainsi, sachant que $B = 1,54 \cdot 10^4 \text{ A}^{-1}$, $\delta_f = 7,5 \text{ nm}$, $n = 4$, $F = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$, $C_0 = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $S = 0,031 \text{ cm}^2$, la valeur du coefficient de diffusion D_f est calculée d'après l'Eq. V.3. On trouve $D_f = 2,50 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

De même, sachant que $C = 5,24 \cdot 10^5 \text{ A}^{-1} \text{ rad}^{1/2} \text{ s}^{-1/2}$ et $v = 1,005 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la valeur du coefficient de diffusion D est calculée d'après l'Eq. V.4. On trouve $D = 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Finalement, la valeur de porosité ε calculée en appliquant l'Eq. V.5 est égale à 0,0116. Ces calculs prouvent que les pores ne représentent donc que 1,16 % du volume du film de P-oPD. Cette valeur de porosité n'est pas très élevée mais elle est néanmoins de nature à produire une contribution substantielle au courant faradique mesuré sur la Figure V.3.

A ce stade, il est important de noter que l'on a réussi dans un premier temps à métalliser une sonde AFM-contact par le dépôt d'un film d'or sur les deux côtés du chip, puis dans un deuxième temps à passiver cette pointe par un dépôt par voie électrochimique en une ou deux étape(s) d'un film de P-oPD. Si l'état de passivation obtenu après le premier dépôt de P-oPD n'est pas jugé satisfaisant, l'étape finale de l'élaboration d'une sonde mixte AFM-électrochimique après la double passivation consiste à rendre conducteur seulement l'apex de la pointe afin d'obtenir une nanosonde d'un rayon de quelques dizaines de nanomètres.

Considérant que l'apex de la pointe est hémisphérique, les valeurs du courant limite théoriques attendues peuvent être approchées à partir de l'équation suivante :

$$I = 2\pi n F D C r \quad (\text{Eq. V.7})$$

Dans cette équation, r est le rayon de l'électrode et I, n, F, D et C ont les mêmes significations que celles relatives à l'Eq. V.1 de Levich. Le tableau suivant résume les valeurs du courant limite pour le couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en fonction des rayons de courbure des pointes :

| | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| r (nm) | 10 | 50 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 1000 |
| I (pA) | 8,24 | 41,2 | 82,4 | 164 | 247 | 329 | 412 | 824 |

Tableau V-1 : Variation du courant limite en fonction du rayon des pointes AFM.

Pour aboutir à un rayon minimal de notre sonde mixte, la stratégie suivie est de réaliser un nanograttage en mode CS-AFM qui consiste à prendre une image de topographie à l'air sur un échantillon conducteur (comme un échantillon de couche mince de platine par exemple) tout en mesurant le courant traversant le contact pointe-échantillon. L'imagerie doit être arrêtée dès l'obtention d'un courant non nul qui résulterait du contact or / platine et donc de l'arrachement du film de P-oPD au sommet de la pointe.

Cette démarche a été rigoureusement suivie dans notre étude. Les valeurs mesurées du courant local étaient toujours nulles en raison de l'abrasion simultanée des films d'or et de P-oPD, ce qui conduit à la formation d'un contact entre le nitrure de silicium (Si_3N_4) constitutif de la pointe et l'échantillon de platine. Ce résultat semble dépendre du caractère mou des deux films déposés sur la pointe commerciale qui ne permet pas un bon contrôle du processus de nanograttage. Ces essais ont néanmoins permis de révéler l'importance du comportement des films déposés pendant les deux premières étapes de l'élaboration de la sonde hybride AFM-électrochimique. On peut supposer à partir de données bibliographiques et d'études en cours dans notre laboratoire que nos matériaux de type nitrure de carbone amorphe présentent une grande dureté ainsi qu'une très bonne conductivité électrique. Ces caractéristiques semblent être suffisantes pour proposer ces films comme solution alternative à l'or afin de surmonter le problème d'abrasion du film d'or pendant le nanograttage.

V.C. Stratégie pointe contact / a-CN_x

V.C.1. Dépôt d'une couche mince d'a-CN_x et ses conséquences.

Dans cette partie, des couches minces de nitrure de carbone amorphe ont été déposées sur des sondes AFM-contact, en utilisant comme technique la pulvérisation cathodique magnétron sans radiofréquence, conformément à ce qui a été décrit dans le chapitre II. Pour chaque dépôt, une puissance de 200 W a été appliquée à la cible pendant 4 minutes en utilisant un plasma riche en argon avec une pression totale de 0,4 Pa et un faible flux d'azote (4% N_2). Un petit échantillon de silicium dopé a été placé à côté des sondes AFM-contact sur le porte-échantillon afin de pouvoir mesurer l'épaisseur du film déposé.

Une analyse par microscopie électronique à balayage (SEM-FEG) a été effectuée sur les sondes ainsi revêtues de a-CN_x afin d'étudier la morphologie et l'épaisseur du film. La vue de profil du film d'a-CN_x déposé sur le substrat de silicium montre que dans de telles

conditions le film présente une épaisseur de 50 nm. Les images SEM-FEG des pointes et des cantilevers de ces sondes AFM revêtues d'a-CN_x sont présentées dans la Figure V-9:

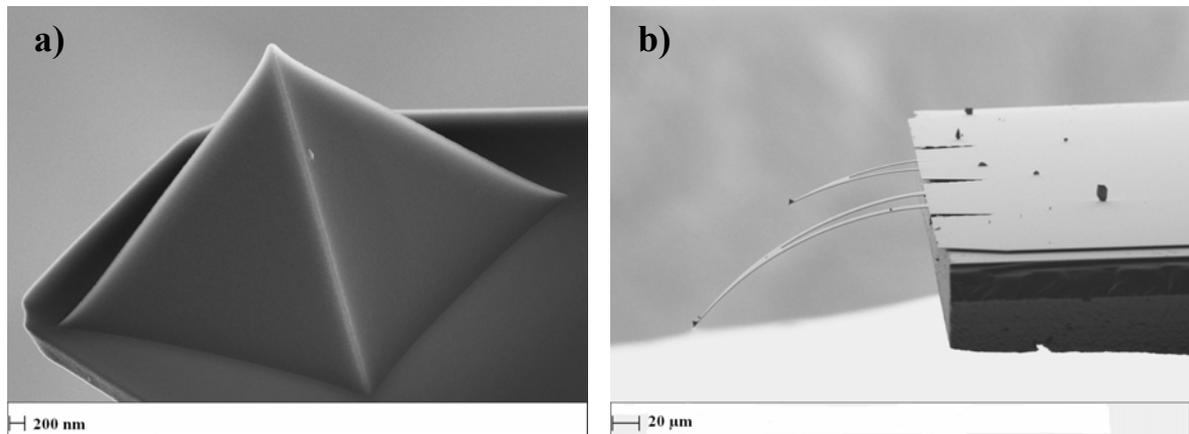


Figure V-9 : Images MEB a) d'une pointe située sur un grand cantilever, b) de deux cantilevers d'une sonde AFM-contact après le dépôt d'un film d'a-CN_x.

La Figure V-9a montre un film homogène de nitrure de carbone amorphe déposé sur la totalité de la pointe. Des effets d'arête semblent produire un dépôt saillant au niveau des arêtes et se combinent au niveau de l'apex pour produire une surpointe en a-CN_x. Par ailleurs, sur la Figure V-9b, on observe une courbure très importante des deux cantilevers qui résulte d'une contrainte mécanique appliquée par le film d'a-CN_x et s'opposant à leur souplesse. En effet, en raison de leur nature souple, les cantilevers de sondes AFM-contact ne résistent pas mécaniquement à un film d'a-CN_x de 50 nm d'épaisseur. Par conséquent, des problèmes de réglage du laser de l'AFM ont été rencontrés avec ces sondes courbées.

V.C.2 Influence des paramètres de dépôt sur le stress compressif.

Afin de surmonter ce problème, certains des paramètres de dépôt ont été modifiés pour réduire l'épaisseur du film et ainsi la contrainte mécanique qu'il exerce sur les cantilevers. La première tentative a consisté à diminuer le temps de dépôt qui a été réduit de 4 à 2 minutes tout en gardant la même valeur de puissance appliquée à la cible. Dans de telles conditions (200 W, 2 min et 4 % N₂), le film présente une épaisseur de 22 nm. Cependant, l'image MEB en vue de profil de cette sonde présente toujours une courbure importante des cantilevers.

Comme il a été exposé dans la partie « Comportement mécanique des a-CN_x » du chapitre I, les couches minces de carbone amorphe exercent un stress compressif intrinsèque

qui semble être la cause de la courbure des cantilevers. Ce stress intrinsèque peut être calculé en appliquant la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\mu_s)} \left(\frac{t_s^2}{t_f} \right) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (\text{Eq. V.8})$$

Dans cette équation, σ est le stress exercé par le film d'a-CN_x (en GPa), E_s , le module de Young d'a-CN_x (en GPa), μ_s , le coefficient de poisson d'a-CN_x, t_s , l'épaisseur du cantilever (en nm), t_f , l'épaisseur du film d'a-CN_x (en nm), R_0 , le rayon de courbure initial du cantilever (en μm) et R , le rayon de courbure final du cantilever (en μm).

Dans notre étude, nous avons considéré que $R_0 = \infty$, $E_s = 200$ GPa et $\mu_s = 0,26$.

| Puissance de la cible (W) | Temps de dépôt (min) | R (μm) | t_s (nm) | t_f (nm) | σ (GPa) |
|---------------------------|----------------------|---------------------|------------|------------|----------------|
| 200 | 4 | 299,22 | 519,2 | 50,10 | 0,81 |
| 200 | 3 | 631,73 | 601,7 | 33,12 | 0,78 |
| 200 | 2 | 823,44 | 584,1 | 22,13 | 0,84 |
| 200 | 1 | 874,40 | 468,0 | 15,35 | 0,86 |
| 150 | 4 | 662,61 | 598,7 | 27,16 | 0,89 |
| 150 | 3 | 641,80 | 592,9 | 18,29 | 1,12 |
| 150 | 2 | 924,61 | 598,7 | 14,76 | 1,18 |
| 150 | 1 | 2359,89 | 607,7 | 10,62 | 0,66 |
| 100 | 4 | 841,6 | 613,6 | 21,24 | 0,94 |
| 100 | 3 | 863,17 | 607,6 | 17,11 | 1,12 |
| 100 | 2 | 1199,01 | 472,0 | 13,5 | 0,61 |
| 100 | 1 | | | Trop fin | |
| 80 | 4 | 935,09 | 608,3 | 22,42 | 0,79 |
| 80 | 3 | 1291,55 | 599,3 | 11,20 | 1,11 |
| 80 | 2 | 1689,85 | 468,0 | 10,11 | 0,58 |
| 80 | 1 | | | | |

Tableau V-2 : Influence des paramètres de dépôt (puissance et temps de dépôt) sur la valeur du stress compressif intrinsèque.

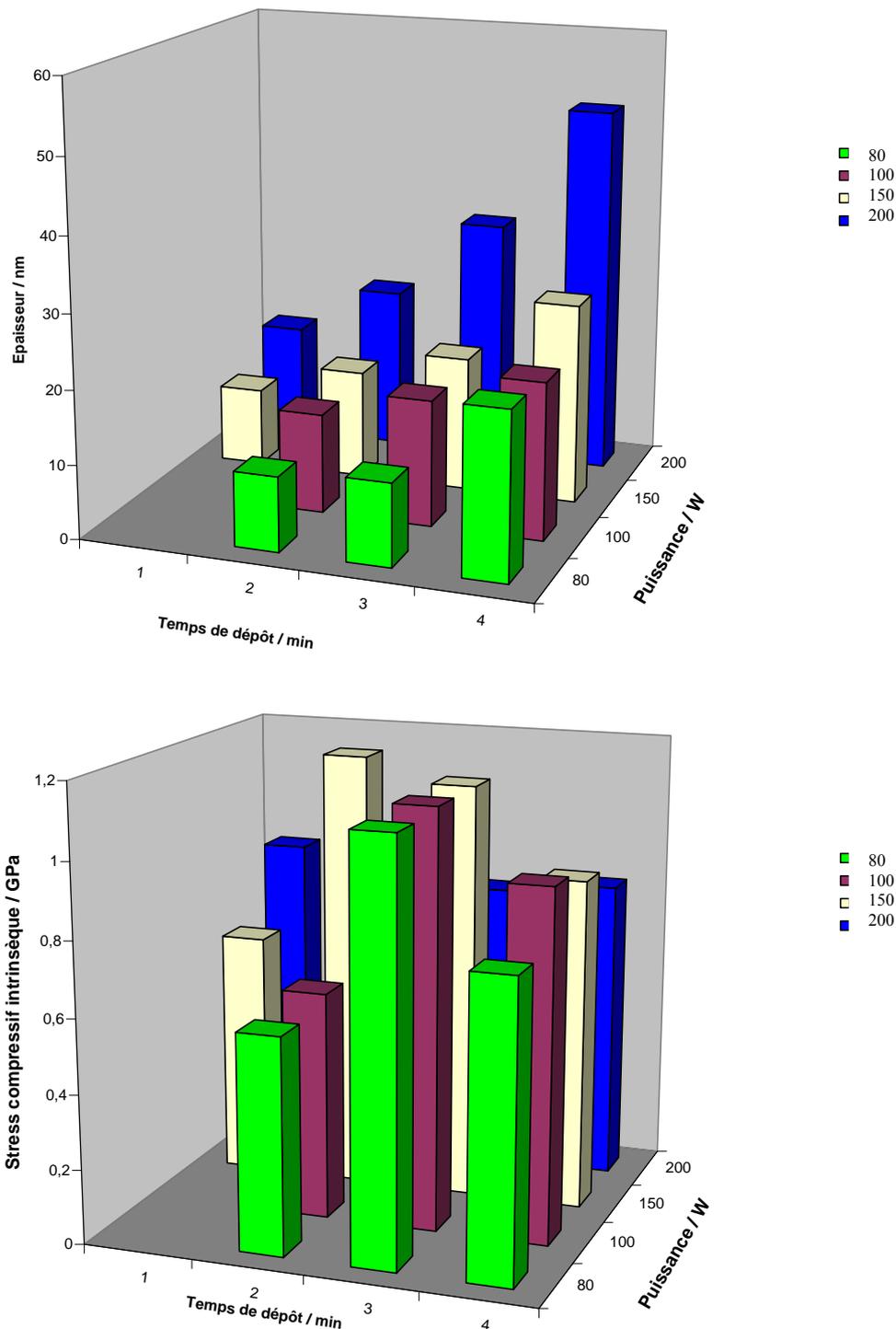


Figure V-10 : Influence du temps de dépôt et de la puissance appliquée à la cible sur a) l'épaisseur de films d'a-CNx déposés sur des sondes AFM-contact, b) la valeur du stress compressif intrinsèque.

Une étude systématique visant à calculer la valeur du stress compressif intrinsèque en fonction de paramètres de dépôt a été effectuée sur les sondes AFM-contact. La démarche suivie consiste dans un premier temps à faire varier certains paramètres de dépôt tels que le

temps de dépôt et la puissance et dans un deuxième temps à caractériser ces pointes par SEM-FEG afin de mesurer les épaisseurs des cantilevers (t_s), les épaisseurs des films d'a-CN_x (t_f) et le rayon de courbure final du cantilever (R). Le tableau V-2 résume les valeurs σ du stress en fonction des paramètres de dépôt. Elles sont comparables à celles déterminées à l'aide d'une autre méthode par d'autres auteurs sur le même type de matériaux [12].

Ces valeurs d'épaisseur et de stress sont tracées respectivement dans les Figures V-10a et V-10b ci-dessous en fonction des paramètres de dépôt à savoir le temps de dépôt et la puissance appliquée à la cible (sauf pour les conditions 1 mn de temps de dépôt et 80 W de puissance pour lesquelles l'épaisseur du dépôt produit est trop faible pour être déterminée).

Il apparaît à partir de ces données que l'épaisseur de nos films d'a-CN_x augmente avec la puissance ainsi qu'avec le temps de dépôt (voir Figure V.10a). En revanche, le stress mesuré n'est pas fonction de l'épaisseur. Il semble être maximal pour des temps de dépôts et des puissances situées au centre des gammes de valeurs choisies pour ces paramètres.

Dans la littérature, le groupe de Gilvarry et al. a montré que l'augmentation du taux d'azote dans le film contribue à la diminution du stress et à la souplesse du matériau [13]. Dans cette logique, une sonde AFM-contact a été revêtue d'un film d'a-CN_x déposé en augmentant le taux d'azote dans le plasma de 4 % N₂ à 40 % N₂. Les images MEB en vue de profil de cette pointe montrent à nouveau la présence d'une courbure importante des cantilevers.

Toujours dans le but de relaxer ces contraintes mécaniques, nous avons pensé à déposer une sous-couche de métal mou destinée à accueillir la couche mince d'a-CN_x. Ainsi, une couche d'or de 10 nm d'épaisseur a été déposée par pulvérisation (« sputtering ») sur la face avant du cantilever avant d'y déposer dans une seconde étape un film d'a-CN_x en utilisant les conditions suivantes (150 W, 2 min. et 4 % N₂). Les observations par SEM-FEG de cette sonde ainsi modifiée ont révélé à nouveau un problème de courbure du cantilever.

Dans la littérature, Lemoine et al. ont déposé des couches minces d'a-C:H par Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) sur des cantilevers souples d'épaisseur 2 μ m [14]. Le problème de courbure dû au stress intrinsèque compressif a également été rencontré dans le cas de ces films. La solution proposée par ce groupe est de varier le taux d'hydrogène dans le film. Ainsi, plus on introduit de l'hydrogène dans le film, plus le stress se relaxe. Dans le présent travail, nous nous sommes limités à l'étude des couches minces d'a-CN_x. L'introduction d'hydrogène dans la chambre de dépôt sera réalisée ultérieurement dans le but de procéder à une étude complète des films d'a-CN_xH_y.

V.C.3 Tentative de redressement des cantilevers courbés

Après plusieurs tentatives de changement des paramètres de dépôt, nous avons constaté qu'éviter la courbure semblait être difficile en raison du stress compressif appliqué sur les cantilevers souples des pointes AFM-contact. Pour résoudre ce problème, nous avons pensé à redresser tous les cantilevers courbés en déposant un film d'a-CN_x de même épaisseur sur la face arrière du cantilever. Après dépôt d'un film identique sur les deux faces d'une sonde AFM-contact, nous les avons observées par SEM-FEG et nous avons vérifié la possibilité du réglage du laser après avoir placé la sonde en position de travail.

Les résultats obtenus par SEM-FEG montrent que seuls les cantilevers recouverts de films d'a-CN_x faisant moins de 20 nm d'épaisseur ne courbent plus. En effet, le redressement des cantilevers très courbés lors du premier dépôt est apparu difficile. La Figure V-11 montre le redressement mécanique de la pointe AFM ayant comme paramètres de dépôt 100 W, 2 min. et 4 % N₂.

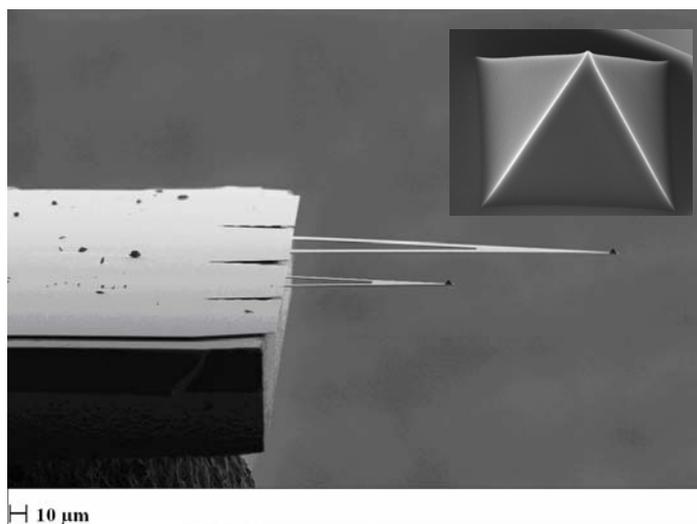


Figure V-11 : Images MEB en vue de profil d'une sonde AFM-contact redressée par un film d'a-CN_x sur la face arrière du cantilever.

Le réglage du laser sur cette sonde a été effectué avec succès et cette dernière a ainsi pu être testée en mode Current Sensing de l'AFM pour une éventuelle étude de conductivité électronique locale sur une couche mince de platine déposée par pulvérisation sur mica. Au cours de cette étude, on a essayé de mesurer le courant traversant le contact pointe-échantillon ou autrement dit le contact a-CN_x/Pt. Les caractéristiques courant-tension (I-V) tracées avec cette sonde (100 W, 2 min. et 4 % N₂) montrent un courant quasi-nul sur la gamme de bias

allant de +10 V à -10 V. Logiquement ce résultat dépend uniquement de la pointe en raison du caractère métallique du platine. Par conséquent, on constate que la pointe présente un caractère isolant dû soit à l'extrême minceur du film obtenu dans ces conditions (13,5 nm), soit à l'absence de conductivité pour ces films d'a-CN_x lorsqu'ils sont placés sous contrainte mécanique, ce qui créerait ici une rupture de conductivité au niveau du cantilever.

Jusqu'au présent, le problème majeur rencontré dans le dépôt d'a-CN_x sur les pointes AFM-contact est le stress compressif intrinsèque exercé par ce film sur les cantilevers et qui cause leur courbure. La souplesse de ces derniers ne leur permet pas de résister à un tel stress.

Dans le commerce, il existe d'autres types de sondes AFM possédant des cantilevers beaucoup plus raides que les cantilevers des pointes AFM-contact. Il s'agit de sondes AFM-tapping (AM-AFM) à l'air. De nouvelles études effectuées sur de telles sondes sont rapportées ci-après.

V.D. Stratégie pointe tapping / a-CN_x : comportement électrique.

V.D.1. Dépôt du revêtement d'a-CN_x et ses conséquences.

La sonde AFM dédiée au mode tapping à l'air de l'AFM est à base de silicium afin de permettre la dissipation de toute charge électrostatique. Elle est formée d'un chip rectangulaire et d'un seul cantilever rectangulaire dont la constante de raideur est typiquement de 25-75 N/m. Ce type de cantilever apparaît donc nettement plus raide que ceux couramment utilisés en modes contact ou CS-AFM et de ce fait mieux à même de résister mécaniquement au stress compressif exercé par nos films d'a-CN_x. Ce type de sonde semble ainsi constituer une solution simple pour éviter le problème de la courbure du cantilever mais néanmoins imparfaite car inadaptée à l'imagerie en modes contact, CS-AFM, ou tapping en phase liquide.

Pour les pointes tapping comme pour les pointes contact, une étape de préparation des pointes a été effectuée avant la réalisation du dépôt d'a-CN_x. Elle consiste dans un premier temps à un nettoyage chimique et dans un deuxième temps à un décapage ionique. Au cours du dépôt, une puissance de 200 W est appliquée à la cible pendant 4 minutes et le taux d'azote dans le plasma a été fixé à 4 %. Une image SEM-FEG typique de la sonde AFM obtenue dans ces conditions est présentée dans la Figure V-12. On observe que le cantilever de la pointe tapping carbonée est droit. Conformément à nos attentes, grâce à sa constante de raideur très élevée, le cantilever a pu résister au stress compressif intrinsèque appliqué par le film d'a-CN_x

dont l'épaisseur est estimée ici à 50 nm (voir Tableau V-2). Au cours de différents tests, nous avons essayé d'augmenter le temps de dépôt jusqu'à 8 minutes, ce qui conduit à une épaisseur de dépôt de 87 nm tout en gardant constants les paramètres de pression et de taux d'azote dans le plasma. Les résultats restent satisfaisants dans tous les cas car les cantilevers ne courbent jamais.

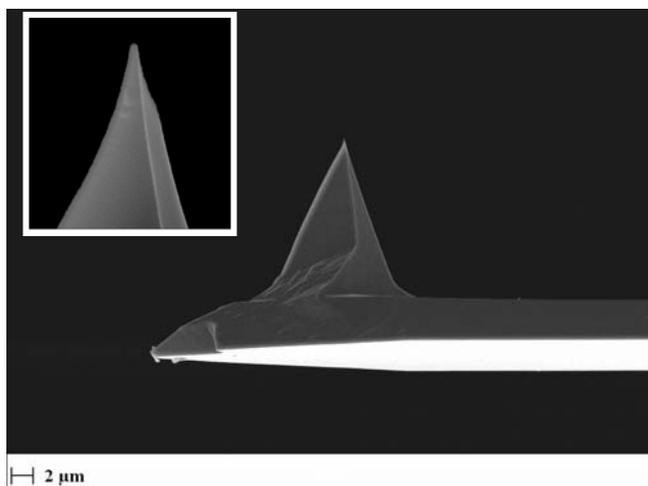


Figure V-12 : Image SEM-FEG d'une sonde AFM-tapping revêtue d'un film d'a-CN_{0,14} (correspondant à 4 % d'azote gazeux dans le plasma) déposé sans RF sous 200 W pendant 4 minutes.

A ce stade, il nous est apparu souhaitable de mettre ces sondes AFM revêtues d'a-CN_x en position de travail sur l'équipement AFM et de réaliser des caractéristiques courant-tension après les avoir amenées au contact d'un certain nombre d'échantillons de couches minces conductrices. L'objectif ici est de tester le comportement électrique de la portion du film d'a-CN_x située à l'apex de la pointe AFM, ou autrement dit, de tester ces sondes dans un rôle de sondes CS-AFM en comparant leurs performances avec celles de sondes CS-AFM commerciales dans le cadre précis de l'acquisition de courbes courant-tension.

V.D.2. Caractéristiques courant/tension obtenues

V.D.2.a. avec pointe et nez CS-AFM commerciaux sur Si dopé « p »

Dans cette série d'expériences préliminaires, des courbes courant-tension ont été réalisées à l'air à l'aide du nez CS-AFM commercial (gamme de courant : ± 10 nA) et de pointes CS-AFM (revêtement PtIr5, voir II.A.2.c) en divers endroits sur des échantillons de silicium monocristallin dopé « p » non traité (voir Figure V-12). Elles serviront notamment

d'éléments de comparaison pour les courbes I-V obtenues à l'aide de pointes CN_x . La seule partie exploitable de ces courbes est celle correspondant à des valeurs de courants différentes de + 10 nA et de -10 nA correspondant aux limites de la gamme de courants accessibles. Sur la Figure V-13, les courbes I-V sont scindées en deux groupes respectant le sens de balayage de la gamme de potentiel. Les courbes « up » correspondent à un balayage du potentiel de -10 V vers + 10 V alors que les courbes « down » correspondent à un parcours de cette même gamme de potentiel de + 10 V vers -10 V.

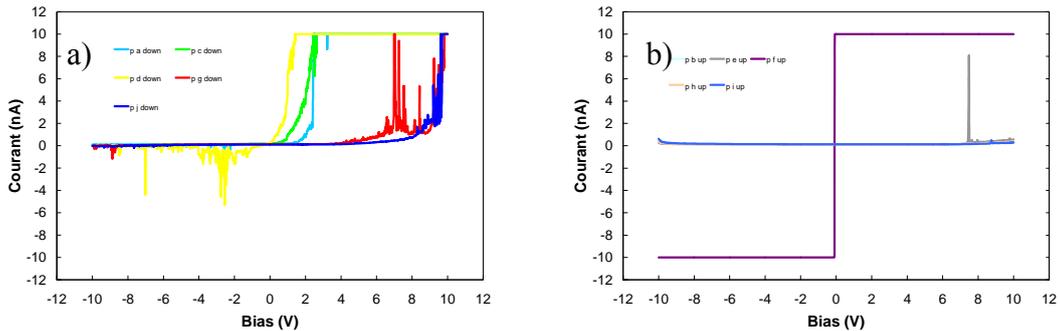


Figure V-13 : Courbes I-V a) « down » et b) « up » enregistrées avec une pointe commerciale sur un échantillon de Si dopé p en utilisant un nez CS-AFM ± 10 nA commercial.

Une première interprétation même qualitative de ces courbes courant-tension requiert une définition des conditions du contact pointe-échantillon. Tout d'abord, l'échantillon de silicium utilisé ici a été longtemps exposé à l'air et est de ce fait probablement recouvert d'une couche mince d'oxyde de silicium (SiO_2) de quelques nanomètres d'épaisseur. Compte tenu du caractère fortement isolant de cet oxyde et de la nature métallique de la pointe AFM, le dispositif électronique étudié ici représente une structure MOS (Métal/Oxyde/Semi-conducteur), assimilable à une structure MIS (Métal/Isolant/Semi-conducteur), de taille nanométrique (voir Figure V-14).

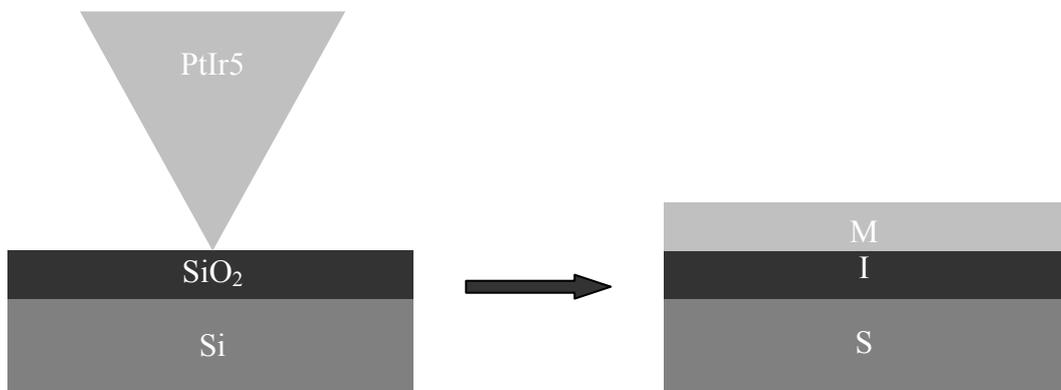


Figure V-14 : Illustration de l'analogie entre le contact pointe AFM/ SiO_2 /Si et une structure MIS.

Notons ici que pour une épaisseur de 5 nm de la couche de SiO₂ et un bias appliqué entre la pointe AFM et l'échantillon de 10 V, le champ électrique aux bornes de la couche isolante serait de 2 10⁷ V.cm⁻¹ (20 MV. cm⁻¹). La justification de la taille nanométrique de ce dispositif repose sur le calcul de l'aire de contact pointe-échantillon. Ce dernier peut-être effectué à l'aide de la théorie de Herz applicable aux contacts rigides et donc à ceux formés ici. L'aire de contact se calcule selon la formule suivante [15-17]:

$$A_C = \pi \left(\frac{F_C R_{tip}}{E^*} \right)^{2/3} \quad (\text{Eq. V.9})$$

Dans cette formule, R_{tip} est le rayon de courbure de la pointe AFM (estimée à 15 nm d'après le fournisseur), et E*, le module d'élasticité réduit calculé selon la formule :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1 - \nu_{film}^2}{E_{film}} \right) \quad (\text{Eq. V.10})$$

E_{tip} et E_{film} sont les modules d'élasticité (ou de Young) des matériaux constitutifs du revêtement de pointe et du film respectivement alors que ν_{tip} et ν_{film} sont leurs coefficients de Poisson. F_c est la force qui mesure la raideur du contact. Celle-ci est la somme de la force appliquée par la pointe AFM sur l'échantillon selon le choix de l'expérimentateur, et donc calculable à partir de la constante de raideur du cantilever (25-75 N.m⁻¹) et de sa déflexion (loi de Hooke), et de la force d'adhésion dépendante des conditions physiques, électriques chimiques et environnementales du contact (force d'adhésion, de capillarité, électrostatique,...). Sachant que la force d'adhésion est souvent négligeable devant la force appliquée, la force de contact peut être estimée ici à 40 nN. Dans ces conditions, en considérant que les matériaux régissant le contact sont le revêtement métallique de la pointe et la couche de SiO₂ recouvrant l'échantillon et en utilisant les valeurs de constantes mécaniques correspondantes répertoriées dans le tableau V-1, l'aire de contact est de 13,7 nm².

| Matériau | Module d'élasticité / GPa | Coefficient de Poisson |
|-------------------------|---------------------------|------------------------|
| SiO ₂ [15] | 57-68 | 0,2 |
| Platine [15] | 170 | 0,39 |
| Iridium [15] | 528 | 0,26 |
| CN _x [18-21] | 47-822 | 0,26 |

Tableau V-3. Valeurs de modules d'élasticité et de coefficients de Poisson pour différents matériaux régissant le contact pointe/échantillons dans nos études.

En conséquence, la modélisation des courbes de la Figure V-12a à l'aide de la théorie de Simmons adaptée par Benstetter *et al.* pourrait permettre de déterminer l'épaisseur de la couche d'isolant [15]. Cette opération n'a cependant pas été effectuée ici car elle ne constitue pas l'objectif de cette étude. Par ailleurs, elle s'avère délicate en raison du fait que nous ne disposons pas d'autres méthodes de mesures de l'épaisseur des couches minces de SiO₂. On doit noter également sur ces courbes des fluctuations aléatoires de courant, et donc de conductance, qui ont déjà été observées et commentées dans la littérature [17]. Elles ont été attribuées soit à des instabilités mécaniques du contact (vibrations, bruit des éléments piezo), soit à des phénomènes électroniques complexes et simultanés (transport d'électrons par effet tunnel, réarrangements atomiques au niveau du contact), comme par exemple le claquage de la couche de SiO₂ à des bias très positifs [22]. Elles apparaissent selon les courbes à divers endroits sur la gamme de bias explorée. Elles ne correspondent donc pas de ce fait aux instabilités observées essentiellement autour de 8 V sur a-CN_xH_y et jugées révélatrices de la production de motifs isolants selon un mécanisme de nanolithographie assistée par une pointe AFM conductrice (tel qu'un processus électrochimique par exemple) [23]. Il faut également noter que le courant maximal de 10 nA qui traverse la surface du contact pointe/échantillon engendre une densité de courant proche de 73 kA.cm⁻² au niveau du contact qui elle-même entraîne un échauffement important à cet endroit [24]. Ce dernier peut entraîner sinon la fusion de l'alliage de PtIr5 du moins son ramollissement et sa déformation, et réduire de ce fait sa résistance à l'abrasion lors de l'imagerie en mode CS-AFM. Pour information, le point de fusion du platine est de 1768,2 °C et sa conductivité est de 9,66×10⁶ S.m⁻¹ [25]. Les pointes CS-AFM en BDD disponibles dans le commerce sont évidemment plus résistantes mécaniquement, et ce même à température élevée, mais n'offrent en contre-partie qu'une résolution latérale médiocre par rapport à celle des pointes métallisées par PtIr5 en raison de leur rayon de courbure très élevé proche de 100 ou même 200 nm selon le fournisseur.

La Figure V-13b montre des courbes toutes différentes de celles observées sur la Figure V-13a. Les caractéristiques courant-tension plates présentant éventuellement quelques instabilités de courant correspondent à des zones essentiellement non-conductrices où une épaisseur trop importante de SiO₂ ne permet pas le passage du courant par effet tunnel. D'autres caractéristiques présentent une étroite portion verticale ainsi que de larges zones de courant saturées. Elles pourraient résulter de situations où une couche très fine de SiO₂ a été endommagée lors de la formation du contact pointe/SiO₂ avec pour conséquence la création d'un contact ohmique direct entre la pointe AFM métallisée et le silicium dénudé.

V.D.2.b. avec pointe AFM-tapping/a-CN_x et nez CS-AFM ± 1 μA sur Si dopé « p ».

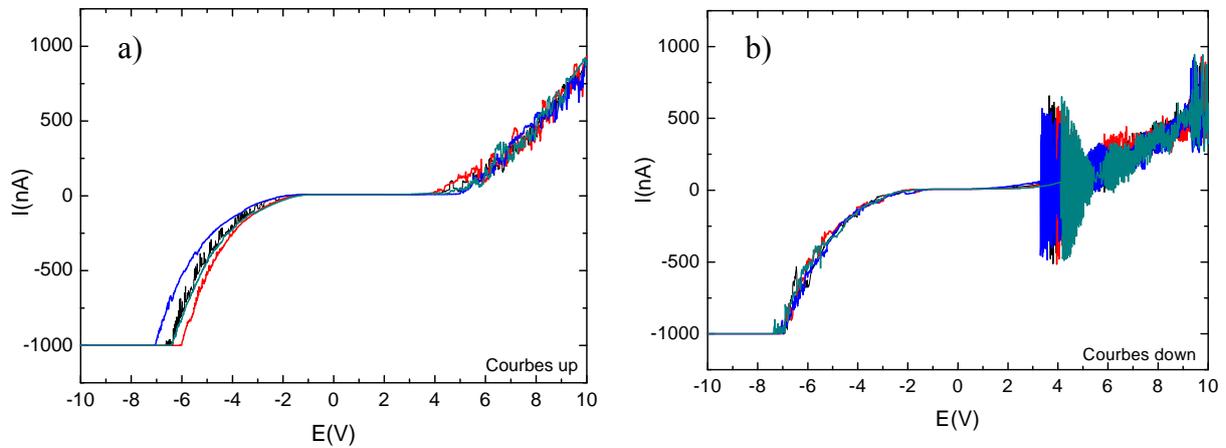


Figure V-15 : Courbes I-V a) « up » et b) « down » enregistrées avec une pointe a-CN_x sur un échantillon de Si dopé p en utilisant un nez CS-AFM ± 1 μA.

Dans cette partie, des courbes courant-tension ont été réalisées à l'air en divers endroits sur Si dopé p à l'aide du nez CS-AFM construit au LISE (gamme de courant : ± 1 μA) et de pointes d'AFM-tapping recouvertes d'un film d'a-CN_{0,14} (conditions de dépôt : 200 W, 6 min., 4 % N₂, 0,4 Pa). Précisons ici que ces caractéristiques courant-tension restent parfaitement inchangées lorsqu'elles sont effectuées sous atmosphère sèche d'azote (taux d'humidité = 3,5 %). Elles sont réparties en deux groupes suivant le sens de balayage du bias sur la Figure V-15.

Dans ces conditions de mesures, le dispositif étudié est une structure semi-conducteur/isolant/semi-conducteur. L'aire de contact peut être estimée à 36 nm² en utilisant les Eqs. (9) et (10) intégrant une force appliquée de 250 nN et un rayon de courbure de 10 nm ainsi que les données du tableau V.3. L'utilisation du nez CS-AFM offrant une gamme de courants accessibles de ± 1 μA permet ici que la densité de courant traversant l'aire de contact atteigne 2,78 MA.cm⁻².

Ces courbes assez dissymétriques présentent toutes un palier de courant nul observé pour une gamme de bias centrée sur 0 V et d'environ 6 V de large attribuable au caractère isolant de SiO₂. Ce palier est encadré par deux branches de courant assez symétriques et d'allure exponentielle. Les courbes I-V « down » présentent toutes de fortes fluctuations de courant d'allure reproductible sur la gamme de bias allant de 3 V à 10 V alors qu'aucune des courbes I-V « up » n'en présente. L'origine de ces fluctuations n'est pas clairement définie à ce stade mais semble indépendante des conditions environnementales, et en particulier de

l'humidité ambiante, ce qui semble écarter tout processus de nature électrochimique. L'allure des courbes « up » semble révéler une bonne tenue électrique du contact pointe/échantillon.

V.D.2.c. avec pointe AFM-tapping/a-CN_x et nez CS-AFM ± 1 μA sur Pt.

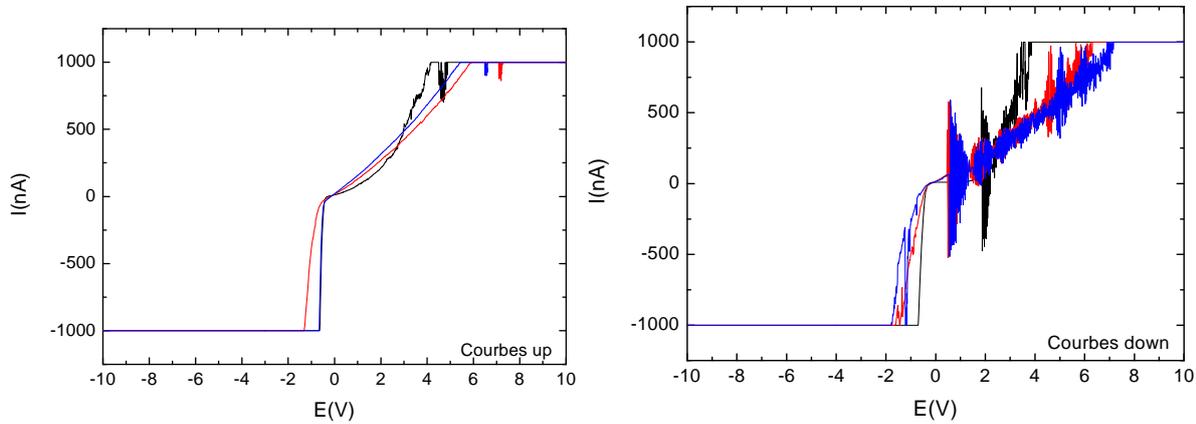


Figure V-16 : Courbes I-V « up » et « down » enregistrées avec une pointe tapping/a-CN_x sur un échantillon de Pt en utilisant un nez CS-AFM ± 1 μA.

Dans cette partie, des courbes courant-tension ont été réalisées sur platine à l'air à l'aide du nez CS-AFM construit au LISE (gamme de courant : ± 1 μA) et de pointes d'AFM-tapping recouvertes d'un film d'a-CN_{0,14} (conditions de dépôt : 200 W, 4 min., 4 % N₂, 0,4 Pa). Dans ces conditions, l'exploitation des Eqs. 9 et 10 et des données mécaniques nécessaires du Tableau V-3 conduisent à une aire de contact de 21,7 nm². La plus grande force appliquée en raison de la plus grande raideur du cantilever tapping peut avoir pour effet bénéfique d'augmenter la raideur du contact. Des fluctuations de courants sont observées dans la gamme de bias située entre 3 et 10 V et exclusivement sur des caractéristiques I-V « down » dans la Figure V-16b comme dans la Figure V-15b. Le platine n'est pas de nature à produire des fluctuations de courant en raison par exemple de phénomènes électroniques complexes tels que ceux mentionnés pour l'échantillon Si/SiO₂ (voir V-D-2-ab), mais permet plutôt un contact de type Schottky. On peut donc ici déduire que l'origine de ces fluctuations est indépendante du comportement électrique de l'échantillon puisque ces dernières sont observées avec une allure identique sur différents types d'échantillons (Si/SiO₂ ou Pt). On peut cependant suggérer une influence de la nature de l'interface Si/a-CN_x encore mal caractérisée dans la littérature mais assimilée à une zone de mélange Si/C/N [26].

V.D.2.d. avec pointe AFM-tapping/a-CN_x et nez CS-AFM ± 1 μA sur des films d'a-CN_x en fonction de leur contenu en azote atomique.

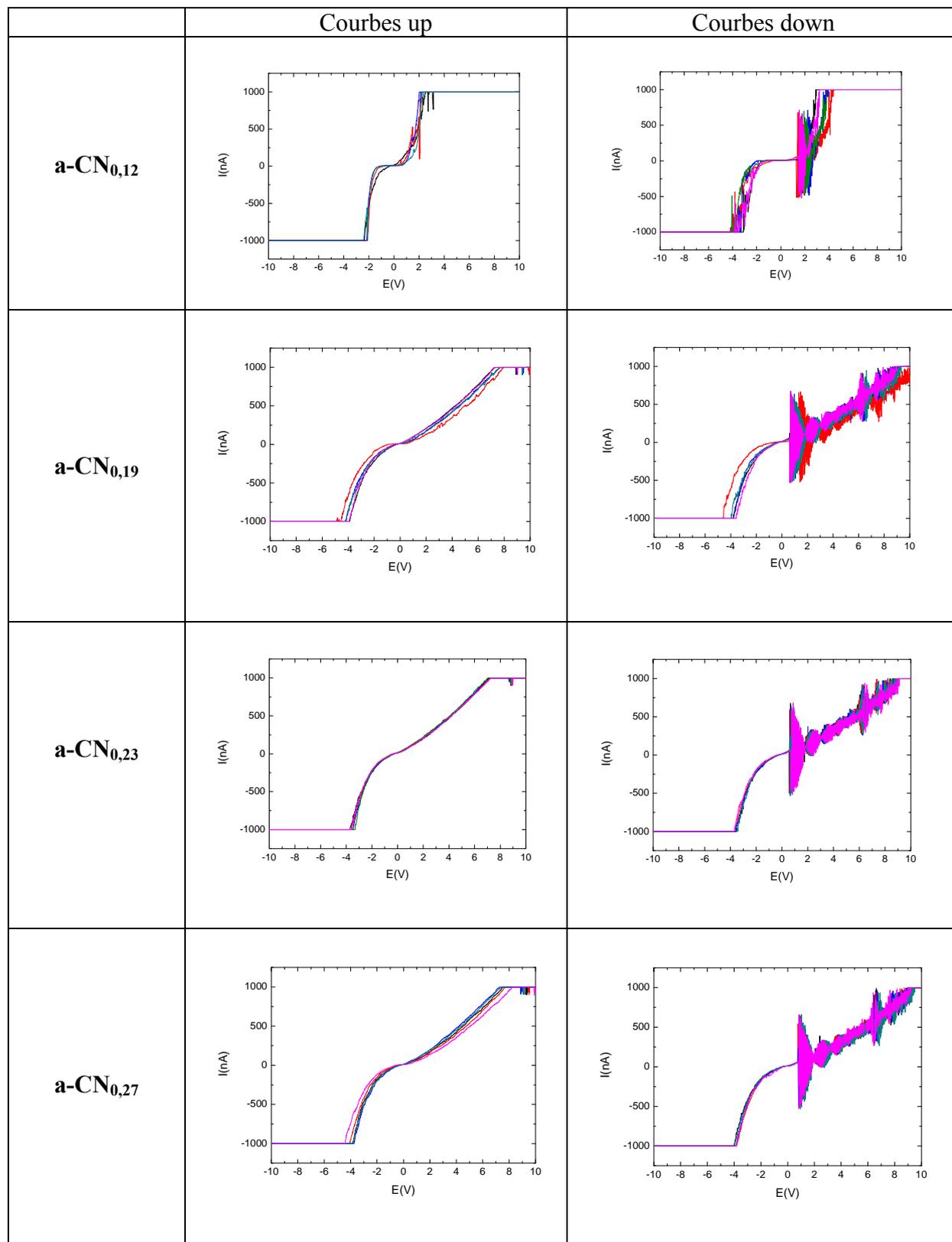


Figure V-17 : Courbes I-V « up » et « down » enregistrées avec une pointe a-CN_x sur des échantillons d'a-CN_x, présentant différents contenus en azote atomique, en utilisant un nez CS-AFM ± 1 μA.

Dans cette partie, des courbes courant-tension ont été réalisées à l'air en différents endroits sur différentes couches minces d'a-CN_x déposées sur Si dopé « p » à l'aide du nez CS-AFM construit au LISE (gamme de courant : ± 1 μA) et de pointes d'AFM-tapping recouvertes d'un film d'a-CN_{0,14} (conditions de dépôt : 200 W, 4 min., 4 % N₂, 0,4 Pa) (voir Figure V-17). Les couches minces d'a-CN_x ayant servi ici d'échantillons ont été déposées sur silicium dopé « p » (conditions de dépôt : 0,4 Pa, 250 W, 10 min.) en utilisant un mélange Ar/N₂ contenant 3%, 7%, 15% ou 30% en azote gazeux.

L'exploitation des Eqs. (9) et (10) et des données du tableau V-3 permet de déterminer une aire de contact de 6,7 nm² environ en raison de la relative dureté des deux acteurs du contact. Comme déjà observé précédemment, toutes les caractéristiques I-V « down » présentent de fortes fluctuations de courant dans la gamme des bias positifs. Ceci confirme que celles-ci sont bien indépendantes de la nature du substrat. En tous cas, toutes ces courbes apparaissent plus symétriques que celles représentées sur la Figure V-14. Plus précisément, la portion de ces courbes relative aux valeurs de bias négatives apparaît moins verticale et linéaire que sur la Figure V-14 alors que les portions correspondant aux bias positifs sont assez comparables sur les Figures V-15 et V-16. Ces observations suggèrent que la zone des bias négatifs est peut-être plus influencée que l'autre par la nature de l'échantillon. Le contenu en azote atomique pourrait expliquer les différences d'allure des caractéristiques courant-tension relatives aux échantillons a-CN_{0,12} et a-CN_{0,19} mais laisse également prévoir des différences d'allure pour les échantillons a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27}, entre eux et par rapport aux deux autres échantillons, qui ne sont pas évidentes, notamment pour les trois échantillons les plus chargés en azote. Cette observation pourrait révéler une contribution du substrat de silicium dopé « p » sur le comportement électrique apparent des couches minces d'a-CN_x.

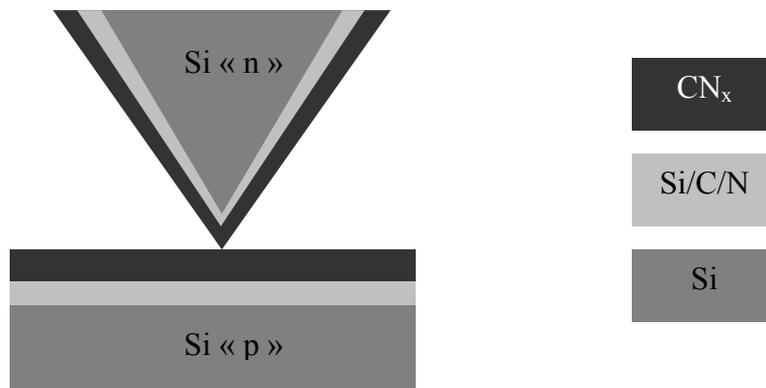


Figure V-16 : Schéma représentant les différents matériaux et interfaces influençant les caractéristiques courant-tension représentées sur la Figure V-15.

Une étude plus approfondie de l'ensemble de ces caractéristiques courant-tension semble délicate, compte-tenu de la complexité et de la multiplicité des interfaces présentes dans les dispositifs électriques étudiées. L'ensemble des observations recueillies dans cette partie V.D. permet en effet de donner une représentation plus précise de celui caractérisé ici dans la partie V.D.2.d.

V.E. Conclusion

Dans ce chapitre, notre but était de préparer des sondes hybrides AFM-électrochimiques à partir de sondes AFM-contact non-conductrices en exploitant les propriétés d'a-CN_x. La préparation de ces nouvelles sondes nécessite trois étapes : 1) assurer la conductivité de la pointe AFM-contact, 2) passiver la totalité de la pointe, 3) exposer la couche conductrice seulement au niveau de l'apex de la pointe.

Dans la première partie de ce chapitre, la conductivité et une bonne réactivité électrochimique de la sonde AFM-contact sont assurées par le dépôt d'un film d'or par sputtering. Ensuite, la passivation de la sonde obtenue a été effectuée avec succès à l'aide d'un double électrodépôt d'un film passivant de P-oPD. La troisième étape s'est avérée délicate en raison de la faible résistance à l'abrasion des deux films (or et P-oPD) pendant le nanograttage effectué en CS-AFM.

Pour contourner cet obstacle mais aussi en raison des nombreuses propriétés, notamment mécaniques, électriques et électrochimiques, d'a-CN_x, un film d'a-CN_x a été déposé sur des sondes AFM-contact par pulvérisation magnétron cathodique radiofréquence. La caractérisation par SEM-FEG des sondes ainsi produites révèle une courbure importante des cantilevers due au stress compressif intrinsèque exercé par ce film. La souplesse de ces derniers constitue un facteur favorable à ce phénomène de nature mécanique. Le choix d'autres types de pointes ayant par exemple des cantilevers plus raides constitue une solution à ce problème de la courbure. Nous l'avons démontré avec des sondes AFM-tapping dont la constante de raideur du cantilever est environ 100 à 600 fois plus élevée que celle des sondes AFM-contact. Nous avons enfin démontré que ces sondes AFM-tapping revêtues d'un film d'a-CN_x sont exploitables pour l'acquisition de caractéristiques courant-tension à l'échelle nanométrique dans des conditions identiques à celles du CS-AFM. Une exploitation simplement qualitative des courbes I-V obtenues avec ces nouvelles sondes CS-AFM sur divers échantillons (Si/SiO₂, Pt, a-CN_x) est riche d'enseignements. Elle permet en effet de

mieux définir le comportement électrique, apparemment stable et reproductible, de ces couches d'a-CN_x en tant que revêtement de sondes CS-AFM. Elle offre aussi un accès à une meilleure compréhension du comportement électrique de l'interface que forme a-CN_x avec divers matériaux, soit après mise au contact dans les conditions disponibles en CS-AFM, soit après avoir été déposé sur les matériaux en question.

Références

- [1] F.J.R. Nieto, G. Andreasen, M.E. Martins, F. Castez, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem. B* **107** (2011) 11452-11466.
- [2] S. Mu, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 3764–3772.
- [3] R. Mazeikiene, A. Malinauskas, *Synth. Met.* **128** (2002) 121-125.
- [4] Q. Hao, B. Sun, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Mater. Lett.* **63** (2009) 334–336.
- [5] G. Camurri, P. Ferrarini, R. Giovanardi, R. Benassi, C. Fontanesi, *J. Electroanal. Chem.* **585** (2005) 181–190.
- [6] Q. Wang, H. Tang, Q. Xie, X. Jia, Y. Zhang, L. Tan, S. Yao, *Colloids Surf., B* **63** (2008) 254–261.
- [7] Q. Zhou, L. Zhuang, J. Lu, C.M. Li, *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 11346-11350.
- [8] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolinson, P.P. Schmidt, *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems Inc., Morganton, NC, **1987**.
- [9] V.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey (1962)
- [10] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.*, **15** (2012) 42–45.
- [11] L. Chaal, C. Debiemme-chouvy, C. Deslouis, G. Maurin, A. Pailleret, B. Saidani, *Surf. Sci.*, **605** (2011) 121-130.
- [12] G. Lazar, B. Bouchet-Fabre, K. Zellama, M. Clin, D. Ballutaud, C. Godet, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 073534.
- [13] J. Gilvarry, A.K.M.S. Chowdhury, M. Monclus, D.C. Cameron, P.J. McNally, T. Tuomi, *Surf. Coat. Technol.* **98** (1998) 985-990.
- [14] P. Lemoine, J.F. Zhao, A. Bell, P. Maguire, J. McLaughlin, *Diamond Relat. Mater.* **10** (2001) 94-98.
- [15] W. Frammelsberger, G. Benstetter, J. Kiely, R. Stamp, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 3615–3626.

- [16] F. Houzé, R. Meyer, O. Schneegans, L. Boyer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, (1996), 1975-1977.
- [17] D.-Z. Guo, S.-M. Hou, G.-M. Zhang, Z.-Q. Xue, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 5149-5157.
- [18] W.J. Gammon, D.I. Malyarenko, O. Kraft, G.L. Hoatson, A.C. Reilly, B.C. Holloway, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 153402.1-153402.4.
- [19] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, X. Shi, X.L. Qiao, J.G. Chen, Y.P. Wu, Z.H. Sun, C.S. Xie, *J. Mater. Res.* **17** (2002) 521-524.
- [20] Y.H. Cheng, B.K. Tay, S.P. Lau, X.L. Qiao, J.G. Chen, Z.H. Sun, C.S. Xie, *Appl. Phys. A*, **75** (2002) 375-380.
- [21] S. Chowdhury, M.T. Laugier, I.Z. Rahman, *Diamond Relat. Mater.*, **13** (2004) 1543-1548.
- [22] J.W. McPherson, R.B. Khamankar, *Semicond. Sci. Technol.* **15** (2000) 462-470.
- [23] A. Pailleret, HDR, Univ. P. et M. Curie, Paris, 2009.
- [24] O. Schneegans, A. Moradpour, K. Wang, A. Leblanc, P. Molinié, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 9991-9994.
- [25] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90^e éd., Relié, p 2804.
- [26] T. Fu, Y. Zheng, Y.G. Shen, *Mater. Lett.* **62** (2008) 2685-2687.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le présent travail a porté sur la préparation et les caractérisations physico-chimiques d'une nouvelle famille de matériaux innovants, les nitrures de carbone amorphe ($a\text{-CN}_x$, ou carbone amorphe azoté), en vue de diverses applications dans les domaines de l'électrochimie notamment. Cette étude comprend tout d'abord une étude approfondie et systématique du comportement électrochimique des couches minces d' $a\text{-CN}_x$ en fonction des différentes conditions expérimentales de dépôts (composition du mélange gazeux Ar/N_2 , radiofréquence appliquée à l'échantillon pendant le dépôt, conductivité du substrat,...) et d'un traitement électrochimique postérieur à la phase de dépôt. Un autre volet décisif de ce travail réside dans le développement d'une stratégie de fonctionnalisation des couches minces d' $a\text{-CN}_x$ par voie chimique. Jusqu'à présent, aucune étude n'avait été consacrée à la fonctionnalisation de surface de cette famille de matériaux d'après la littérature. Nous avons ainsi montré au cours de ce travail que les couches d' $a\text{-CN}_x$ s'avèrent offrir des perspectives prometteuses en tant que matériaux d'électrode peu onéreux. De ce fait, elles présentent les performances nécessaires pour élaborer des nanosondes mixtes AFM-électrochimiques destinées à sonder localement les hétérogénéités de réactivité électrochimique en utilisant certains modes de fonctionnement de la SECM (mode feedback,...).

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, on a rappelé l'état de l'art sur les formes et les structures des couches minces de carbone amorphe qui a été complété par une présentation rapide des diverses techniques d'élaboration des $a\text{-CN}_x$ et une description détaillée des diverses propriétés offertes par cette famille de matériaux.

Les matériaux $a\text{-CN}_x$ auxquels on s'est intéressé dans cette thèse ont été déposés en couches minces à l'aide d'un réacteur « sputtering » permettant, à partir d'une cible en graphite et d'un plasma Ar/N_2 , d'élaborer les films d' $a\text{-CN}_x$ par pulvérisation réactive magnétron cathodique. L'avantage de ce réacteur est d'être utilisé exclusivement pour le dépôt de films fins d' $a\text{-CN}_x$, à l'aide d'une cible unique de graphite et d'un sas, ce qui permet d'éviter la présence de quantités détectables d'hydrogène dans la chambre de dépôt. Le détail de ces informations ainsi que les techniques et modes opératoires utilisés dans ce travail sont présentés dans le second chapitre.

Dans un troisième chapitre de ce travail, les couches minces d'a-CN_x ont été déposées avec ou sans radiofréquence sur silicium dopé « n » ou « p » ou intrinsèque en utilisant un plasma Ar/N₂ contenant 3, 7, 15, ou 30 % d'azote gazeux. La caractérisation XPS nous a permis de déterminer la stœchiométrie des couches minces d'a-CN_x correspondantes qui est a-CN_{0,12}, a-CN_{0,19}, a-CN_{0,23} et a-CN_{0,27} respectivement. L'étude par AFM en mode contact a montré que quel que soit le substrat de dépôt, celles-ci présentent un caractère lisse très prononcé (RMS < 2 nm). La réactivité électrochimique des couches minces d'a-CN_x déposées sur silicium dopé sans RF vis-à-vis du couple redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} est d'autant meilleure que le contenu en azote diminue. Celle-ci peut être améliorée grâce à un prétraitement électrochimique cathodique (PEC) défini comme étant une succession de dix voltampérogrammes effectués à vitesse de balayage modérée du potentiel sur une gamme de potentiels bien déterminée dans une solution électrolytique aqueuse et très acide.

L'utilisation de la radiofréquence (RF, P_{RF} = 100 W) appliquée au substrat pendant la phase de dépôt a été testée pour la première fois dans notre laboratoire. Il est démontré qu'elle permet la production d'électrodes d'a-CN_x beaucoup plus réactives que celles produites sans RF, dont la réactivité électrochimique semble moins fortement influencée par le contenu en azote dans le film.

Les électrodes d'a-CN_x déposées avec RF sur silicium intrinsèque présentent qualitativement le même comportement. La rugosité RMS et la conductivité montrent le même type de dépendance vis-à-vis de la stœchiométrie. Contrairement aux films déposés sur silicium dopé, les films déposés sur silicium intrinsèque montrent de bonnes réactivités électrochimiques quel que soit le contenu en azote. Ceci révèle un effet manifeste de la conductivité du substrat sur la réactivité électrochimique de ces électrodes, et plus sûrement sur l'ensemble de leurs propriétés de surface. Ce nouveau facteur d'influence vient donc s'ajouter, avec la stœchiométrie des films et le PEC, à la liste des nombreux facteurs d'influence des propriétés de surface des couches minces d'a-CN_x.

Dans le quatrième chapitre de cette thèse, notre travail a consisté à développer une première stratégie de fonctionnalisation de surfaces des couches minces d'a-CN_x basée sur le greffage covalent d'une sonde redox. Notre objectif consistait ici à quantifier les groupements amines formés spontanément à la surface de ces électrodes à leur sortie hors du sas du réacteur. En effet, la sélectivité de la réaction de greffage utilisée est basée sur la formation d'une liaison de type amide entre le groupement amine de la surface et un groupe fluorocarbonyl de la sonde redox greffée. Le comportement électrochimique des sondes avant et après greffage, avec ou sans bras espaceur, a été étudié par voltampérométrie cyclique.

L'analyse détaillée des voltampérogrammes obtenus confirme l'influence du taux d'azote atomique dans le film d'a-CN_x sur la réactivité électrochimique des molécules greffées. En effet, l'électrode a-CN_{0,19} offre la meilleure réactivité électrochimique vis-à-vis de la couche greffée alors que l'électrode a-CN_{0,27} présente la meilleure conductivité électronique parmi les échantillons d'a-CN_x étudiés. L'exploitation des voltampérogrammes a également révélé que les groupements amine de surfaces sont généralement peu nombreux, et de moins en moins nombreux quand le taux d'azote augmente dans le film. En perspective sur cette partie, de nouvelles investigations devront être réalisées pour développer des traitements de surface permettent une augmentation du nombre des groupements amines à la surface des couches minces d'a-CN_x.

La dernière étape de ce travail avait pour objectif le développement d'un nouveau mode de fonctionnement de l'AFM nommé mode AFM à sonde électrochimique. Pour cela, il est nécessaire de mettre en œuvre une nouvelle stratégie d'élaboration de sondes hybrides AFM-électrochimiques à partir de sondes AFM-contact non conductrices permettant d'étudier autant que possible les trois propriétés que sont la topographie, la conductivité de surface et la réactivité électrochimique, ainsi que leur possible corrélation.

Dans une première étape, la conductivité de la pointe AFM-contact a été assurée par le dépôt d'une couche mince d'a-CN_x en utilisant comme technique la pulvérisation réactive magnétron cathodique. L'analyse de la sonde ainsi produite par SEM/FEG a révélé la présence d'une courbure des cantilevers en raison du stress compressif intrinsèque appliqué par le film sur ces derniers en raison de leur nature souple. Plusieurs tentatives ont été effectuées pour éviter ces contraintes mécaniques mais elles restent toujours prononcées, compte tenu de la nature souple des cantilevers.

Le choix d'un autre type de sonde ayant des cantilevers plus raides était une stratégie satisfaisante pour vaincre les contraintes mécaniques appliquées par les couches minces d'a-CN_x. L'utilisation de sondes AFM-tapping/a-CN_x en CS-AFM a montré la faisabilité, la stabilité et l'exploitabilité des mesures de conductivité locale sur plusieurs échantillons (Si/SiO₂, Pt, a-CN_x..) via l'acquisition de caractéristiques courant-tension. Cependant, l'utilisation d'une pointe AFM-tapping dotée d'un cantilever raide et revêtue d'un film d'a-CN_x pour la cartographie de la topographie risque d'endommager le revêtement de la pointe et/ou l'échantillon à étudier.

En conclusion, ce travail a confirmé que les a-CN_x sont d'excellents candidats à des applications en tant que matériaux d'électrodes dans le domaine de l'électrochimie à condition de maîtriser judicieusement tous les paramètres de dépôts puisque ces derniers

semblent manifestement avoir des influences interdépendantes sur leur réactivité électrochimique. La première stratégie de fonctionnalisation de surface rapportée ici devra être désormais exploitée pour identifier le bénéfice de stratégies d'amination de surface qu'il convient de développer afin d'augmenter le quantité encore trop faible de groupements amine de surface détectés sur nos matériaux.

Enfin, la possibilité d'utiliser des sondes AFM revêtues d'une couche mince d'a-CN_x pour l'étude du comportement électrique de surface de divers matériaux via l'acquisition de caractéristiques courant-tension dans une configuration propre au CS-AFM a été démontrée. Il reste à poursuivre les efforts nécessaires pour contourner les difficultés résultant d'une part du stress compressif intrinsèque appliqué par a-CN_x sur les cantilevers souples de sondes AFM, et d'autre part, de la stratégie de passivation sélective de la sonde AFM revêtue par a-CN_x. Des sondes mixtes AFM-électrochimiques utilisant a-CN_x pourront alors être élaborées dans le but de caractériser la réactivité électrochimique et la fonctionnalisation de surface d'un grand nombre de matériaux, dont a-CN_x, à l'échelle nanométrique.

Résumé

Au cours de ce travail, des couches minces d'a-CN_x ont été déposées avec ou sans radiofréquence (RF) sur Si dopé ou intrinsèque en utilisant la pulvérisation cathodique réactive magnétron et différentes pressions partielles d'azote dans le plasma. Une étude détaillée de la réactivité électrochimique des couches minces d'a-CN_x déposées sans RF vis-à-vis du couple redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-} a montré que la réactivité électrochimique est d'autant meilleure que le contenu en azote atomique déterminé par XPS diminue. Celle-ci acquiert une amélioration notable grâce à un prétraitement électrochimique cathodique (PEC) mais aussi et surtout grâce à l'utilisation de la RF appliquée au substrat pendant la phase de dépôt. Dans une seconde partie, nous avons développé une nouvelle stratégie de fonctionnalisation de surface des couches minces d'a-CN_x basée sur le greffage covalent d'une sonde redox. Elle nous a permis de quantifier les groupements amines formés spontanément à la surface de ces électrodes à l'aide de la voltamétrie cyclique. Nous avons ainsi révélé que les groupements amine de surfaces sont généralement peu nombreux, et de moins en moins nombreux quand le taux d'azote augmente dans le film. Finalement, l'élaboration de sondes hybrides AFM-électrochimiques à partir de sondes AFM commerciales, destinées à l'étude de la topographie, de la conductivité de surface et de la réactivité électrochimique à l'échelle nanométrique, a été explorée en effectuant un dépôt d'une couche mince d'a-CN_x sur une sonde AFM-tapping. Ce genre de pointe présente l'avantage d'avoir un cantilever raide qui résiste au stress intrinsèque compressif appliqué par le film d'a-CN_x sur ce dernier contrairement aux cantilevers de sondes AFM-contact qui courbent significativement sous l'effet de ce stress. La passivation par un film de P-oPD électrodéposé et l'utilisation de ces pointes Si/a-CN_x pour l'acquisition de caractéristiques I/V locales (spectroscopie du mode CS-AFM) ont confirmé l'intérêt de cette démarche qui devra cependant être approfondie.

Mots Clés : nitrure de carbone amorphe, réactivité électrochimique, fonctionnalisation de surface, sonde hybride AFM-électrochimique.

Abstract

In this work, a-CN_x thin films were deposited with or without radiofrequency (RF) on doped or intrinsic silicon substrates by the magnetron cathodic sputtering technique and various partial pressures of nitrogen in the plasma. A detailed study of the electrochemical reactivity of a-CN_x thin films deposited without RF towards the redox couple [Fe(CN)₆]^{3-/4-} showed that the electrochemical reactivity is improved as the atomic nitrogen content determined by XPS decreases. It acquires a considerable improvement thanks to the cathodic electrochemical pretreatment (PEC) and more especially thanks to the use of the RF applied to the substrate during the deposition step. In the second part, we have developed a new strategy of surface functionalization of a-CN_x thin films based on the covalent grafting of a redox probe. It allowed us to quantify the amine groups formed spontaneously on the electrode surface using cyclic voltammetry. It revealed that the amine groups are generally few and less and less numerous when the content of nitrogen increases in the film. Finally, the elaboration of hybrid AFM-electrochemical probes from commercial AFM probes, aimed at the study of the topography, the surface conductivity and the electrochemical reactivity at the nanoscale, has been explored by the deposition of an a-CN_x thin film on a tapping-AFM probe. These probes present the advantage of having a stiff cantilever that resists to the compressive intrinsic stress applied by the a-CN_x film contrary to the contact-AFM probe cantilever that bends significantly under the influence of this stress. The passivation by a P-oPD film and the use of these Si/a-CN_x probes for the acquisition of local I/V characteristics (spectroscopy of the CS-AFM mode) confirmed the interest of this approach that will need however to be more deeply explored.

Keywords: amorphous carbon nitride, electrochemical reactivity, surface functionalization, hybrid AFM-electrochemical probes