



Quelques applications de la microbalance à quartz en régime dynamique à l'étude de la cinétique électrochimique

Soumia Bourkane

► To cite this version:

Soumia Bourkane. Quelques applications de la microbalance à quartz en régime dynamique à l'étude de la cinétique électrochimique. Chimie. Paris 6, 1989. Français. NNT : 1989PA066068 . tel-04487880

HAL Id: tel-04487880

<https://theses.hal.science/tel-04487880>

Submitted on 4 Mar 2024

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 - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité :
Acoustique

présentée par

Mlle Soumia BOURKANE

Sujet de thèse :

**Quelques applications de la microbalance à quartz en régime dynamique à l'étude
de la cinétique électrochimique**

soutenance le 10 juillet 1989

Devant le jury composé de :

Président	M.A. ZAREMBOVITCH, Professeur à l'Université Paris 6
Rapporteurs	Mme M. FISCHER, Maître de Conférences à Paris 6 M.C. LAMY, Professeur à l'Université de Poitiers
Examineurs	M.A. BEN BACHIR, Professeur à l'Université de Rabat M.L. PERALTA, Maître de Conférences à l'Université Paris XI M.C. GABRIELLI, Directeur de Recherche au C.N.R.S.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au LP15 du CNRS, Physique des Liquides et Electrochimie dirigé par Monsieur M. FROMENT, à qui j'exprime ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie.

Monsieur A. ZAREMBOVITCH, Professeur à l'Université Paris VI, dont l'enseignement magistral de DEA d'Acoustique m'a profondément marquée, m'a constamment encouragée tout au long de cette thèse, et a accepté d'examiner ce travail et de présider mon Jury ,qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude .

Je suis très reconnaissante à Madame M. FISCHER, Maître de Conférences à l'Université Paris VI, et à Monsieur C. LAMY, Professeur à l'Université de Poitiers, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, et pour avoir accepté d'être membre du Jury.

J'exprime également ma vive reconnaissance à Messieurs A. BEN BACHIR, Professeur à l'Université de Rabat, et L. PERALTA, Maître de Conférences à l'Université Paris XI, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

J'exprime ici ma profonde reconnaissance à Monsieur C. GABRIELLI, Directeur de Recherche au CNRS, qui a eu la difficile tâche de m'initier à la recherche et de me faire profiter de sa grande expérience. Sa compétence et sa constante disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur M. KEDDAM, Directeur de Recherche au CNRS, et Monsieur H. TAKENOUTI, Chargé de Recherche au CNRS, pour leur aide amicale et permanente.

Je tiens à remercier Monsieur J.P. TOQUE, Technicien au CNRS, pour l'aide constante qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur R. VAESKEN, Madame S. BRIN, Monsieur A. BULLIER, Madame I. CHOQUET, Monsieur S. MAURO et Monsieur J.L. PERNIERE qui ont contribué à l'accomplissement des travaux exposés.

Je remercie également mes compagnons de chemin "les thésards" qui ont rendu encore plus agréable mon séjour au laboratoire.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
Introduction	1
1. GENERALITES SUR LE QUARTZ	3
1.1. Structure du quartz	4
1.2. Effet piézoélectrique	6
1.3. Modes de vibration	8
1.3.1. Mode de vibration en flexion	8
1.3.2. Mode de vibration longitudinal	9
1.3.3. Mode de vibration de cisaillement de face	9
1.3.4. Mode de vibration de cisaillement en épaisseur	10
1.4. Effet de la température et coupe des lames de quartz	10
1.5. Montage du quartz	15
1.6. Equation fondamentale	16
1.6.1. Energie libre du quartz	18
1.6.1.1. Energie élastique	18
1.6.1.2. Energie piézoélectrique	19
1.6.1.3. Energie électrique	19
1.6.1.4. Energie dissipée au cours d'une déformation	20
1.6.1.5. Relation effort-déformation	21
1.6.1.6. Equation d'équilibre	21
1.6.2. Régime linéaire	22
1.6.2.1. Fréquences de résonance et d'anti-résonance	29
1.6.2.2. Circuit équivalent	31
1.6.3. Analyse du schéma équivalent	32
1.6.4. Régime non-linéaire	33
1.7. Quartz en contact avec un milieu viscoélastique	35
1.8. Utilisation des quartz pour les mesures de masse	41
1.8.1. Microbalance à quartz	41
1.8.2. Etude théorique pour les faibles masses	42
1.8.3. Etude théorique dans le cas de masses plus importantes	46
1.8.4. Application de la méthode	48
1.8.4.1. Contrôle des dépôts de films obtenus par évaporation	48
1.8.4.2. Détecteurs de forces de contrainte	49
1.8.4.3. Contrôle des états de surface	50
1.8.4.4. Caractérisation des propriétés d'un liquide	50
1.8.4.5. Application en électrochimie	52
Conclusion	55
2. MODELISATION DES FONCTIONS DE TRANSFERT MASSE/POTENTIEL	56
2.1. Equation décrivant l'état de l'interface	57
2.2. Technique d'étude de la cinétique électrochimique	61
2.2.1. Technique stationnaire	61
2.2.2. Technique non-stationnaire	61
2.2.3. Origine des non-linéarités du système	63
2.2.4. Impédance électrochimique	64
2.2.5. Fonction de transfert masse/potentiel	65

	<u>Pages</u>
2.3. Modélisation des grandeurs électriques et de masse	65
2.3.1. Mécanisme de transfert de charge en une seule étape	66
2.3.1.1. Régime stationnaire	66
2.3.1.2. Régime dynamique	67
2.3.2. Mécanisme de transfert de charge en deux étapes	67
2.3.2.1. Régime stationnaire	69
2.3.2.2. Régime dynamique	69
2.3.3. Réaction de blocage en une seule étape	70
2.3.3.1. Régime stationnaire	73
2.3.3.2. Régime dynamique	73
2.3.4. Réaction de blocage en deux étapes	74
2.3.4.1. Régime stationnaire	75
2.3.4.2. Régime dynamique	75
2.3.5. Réaction de transfert de charge en deux étapes limitée par la diffusion	76
2.3.5.1. Régime stationnaire	76
2.3.5.2. Régime dynamique	78
 3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	 82
3.1. Cellule électrochimique	83
3.2. Régulation de la polarisation	84
3.2.1. Régulation de courant	85
3.2.2. Régulation de potentiel	86
3.3. Dispositif de mesure de l'impédance	87
3.4. Dispositif de mesure de la fonction de transfert	88
3.4.1. Oscillateur à quartz	89
3.4.1.1. Généralités sur les oscillateurs	89
3.4.1.2. Conditions d'oscillation	90
3.4.1.3. Oscillateurs à quartz	93
3.4.1.4. Justification du choix de l'oscillateur	95
3.4.1.5. Etude expérimentale du gain en boucle ouverte	96
3.4.1.6. Effet de la résistance d'émetteur	97
3.4.2. Différentiateur	97
3.4.3. Convertisseur	99
3.5. Tests des dispositifs	102
3.5.1. Test de l'ensemble différentiateur-convertisseur	102
3.5.2. Test de l'effet d'une dérive sur la caractéristique dynamique $s(t)/e(t)$	102
3.5.2.1. Effet d'une dérive forte sur les mesures de fonctions de transfert	105
3.5.2.2. Effet d'un filtre passe-bande	106
3.5.3. Etalonnage du système	107
3.5.3.1. Etalonnage de la variation de la fréquence de résonance avec les processus électrochimiques	108
3.5.3.2. Etalonnage de la variation du potentiel à la sortie du convertisseur avec les processus électrochimiques	110
Conclusion	110

	<u>Pages</u>
4. APPLICATION A L'ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION ET DE LA DISSOLUTION DU CUIVRE	111
4.1. Etude bibliographique	113
4.2. Etude théorique	114
4.3. Résultats expérimentaux	117
4.3.1. Mesure de l'impédance d'une électrode de cuivre massif	117
4.3.2. Mesure de l'impédance de l'électrode de la lame de quartz	119
4.3.3. Mesure de la fonction de transfert masse-potentiel	120
Conclusion	124
5. ETUDE DE L'OXYDATION DE L'OR A PARTIR DE LA FONCTION DE TRANSFERT MASSE-POTENTIEL	127
5.1. Analyse bibliographique	128
5.2. Modèle de l'oxydation de l'or	131
5.2.1. Cas stationnaire	132
5.2.2. Régime semi-stationnaire	133
5.2.3. Régime dynamique dans le domaine fréquentiel	135
5.3. Résultats expérimentaux	137
5.3.1. Electrode en or massif	137
5.3.1.1. Résultats expérimentaux obtenus par balayage du potentiel	140
5.3.1.2. Mesure de l'impédance d'une électrode en or massif	142
5.3.2. Electrode d'or évaporé sur un cristal de quartz	146
5.3.2.1. Résultats obtenus par balayage du potentiel	146
5.3.2.2. Résultats obtenus par la mesure de l'impédance	150
5.3.2.3. Résultats obtenus par la mesure de la fonction de transfert masse/courant	151
Conclusion	154
CONCLUSION GENERALE	155

INTRODUCTION

Depuis longtemps, le comportement de l'interface métal-électrolyte est l'objet de nombreux travaux. D'abord, le comportement stationnaire de cet interface a été étudié au moyen du tracé et de l'analyse de la courbe courant-tension, qui permettent d'accéder à des informations sur la vitesse la plus lente des réactions qui impose l'étape limitante. Ensuite, des études non stationnaires (réponse transitoire, mesure de l'impédance...) ont été entreprises et ont permis de séparer les relaxations des divers phénomènes élémentaires (transport de matière, réactions électrochimiques...). Ces études non stationnaires ont permis de séparer les étapes monoélectroniques des mécanismes réactionnels et de caractériser les intermédiaires de réaction souvent instables mis en jeu. Cependant, à partir de ces techniques essentiellement électriques, la nature chimique de ces intermédiaires reste toujours mal connue. La technique que nous avons développée dans ce travail doit permettre d'identifier la masse atomique des intermédiaires. Elle est basée sur une utilisation de la microbalance à quartz en milieu électrolytique en régime non stationnaire (balayage de potentiel et régime alternatif). Elle doit permettre d'atteindre des quantités similaires au voltampérogramme et à l'impédance électrochimique pour les grandeurs électriques qui seront un voltamassogramme (diagramme masse-potentiel en régime de balayage de potentiel) et une fonction de transfert masse/potentiel ou masse/courant (en régime alternatif) suivant le type de contrôle de polarisation de l'électrode étudiée.

Pour notre part, nous avons choisi comme premières applications de cette technique, d'une part l'étude du dépôt et de la dissolution du cuivre en milieu sulfurique, et d'autre part l'oxydation de l'or en milieu sulfurique .

La première partie de ce travail a été consacrée à quelques généralités sur le résonateur à quartz et à l'étude théorique de la propagation d'une onde ultrasonore dans un cristal de quartz, afin de justifier sur des bases sûres la technique de la microbalance.

Dans le deuxième chapitre, sur la base de modèles, nous avons étudié le comportement de l'interface en terme d'impédance électrochimique et de fonction de transfert masse-potentiel, pour différents mécanismes réactionnels limités ou non par le transport de matière.

Le troisième chapitre fait l'objet de la description du dispositif expérimental, de la mise au point et des tests de ce dernier.

La première application proprement dite est traitée dans le quatrième chapitre et porte sur le dépôt et la dissolution du cuivre.

Finalement, nous avons étudié l'oxydation et la réduction de l'or dans l'acide sulfurique dans la cinquième partie.

1. GENERALITES SUR LE QUARTZ

Dans ce premier chapitre, nous allons passer en revue les caractéristiques du cristal de quartz (cristallographiques, piézo-électriques, mécaniques...) qui sont nécessaires pour comprendre le fonctionnement de la microbalance à quartz. Les équations qui régissent la propagation et l'amortissement d'une onde ultrasonore dans un milieu sont détaillées dans le cas d'un résonateur composite (quartz en contact avec un film viscoélastique) afin de justifier l'utilisation d'un quartz vibrant pour étudier les propriétés de l'interface électrochimique et explorer de nouvelles possibilités d'applications à l'électrochimie.

Ce rappel nous permettra en particulier de choisir le matériel expérimental et les conditions de mesure sur des bases sûres. La modélisation de l'électrogravimétrie (c'est-à-dire de la mesure d'une masse par des techniques électriques), en particulier en courant alternatif, doit tenir compte des propriétés physiques du quartz. Nous commencerons ce premier chapitre par un bref rappel sur la structure cristallographique du quartz et sur ses groupes de symétrie. Ensuite, dans le cadre de la mécanique des milieux continus, nous analyserons les différentes équations fondamentales qui régissent la propagation d'une onde ultrasonore en tenant compte des conditions aux limites propres à notre problème. Ceci nous permettra de déterminer l'équation de propagation des ondes ultrasonores dans le quartz d'une part et dans le milieu avec lequel le quartz est en contact (liquide, gaz ou solide) d'autre part. Finalement, nous ferons une revue bibliographique sur différents travaux, tant théoriques qu'expérimentaux, qui ont été réalisés en mettant à profit les propriétés du quartz. Cependant, nous nous intéressons principalement dans ce travail à la technique de la microbalance à quartz et à ses différentes utilisations en insistant particulièrement sur les applications dans le domaine de l'électrochimie.

1.1. STRUCTURE DU QUARTZ

Le quartz cristallise, comme la plupart des silicates dans le système hexagonal. Chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène formant un tétraèdre de formule brute SiO_4 (fig.1.1). Chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres, qui sont eux-mêmes joints par leurs sommets et disposés en hélices hexagonales autour des axes ternaires hélicoïdaux (fig.1.2). La maille hexagonale possède donc trois groupes SiO_2 (fig.1.3)

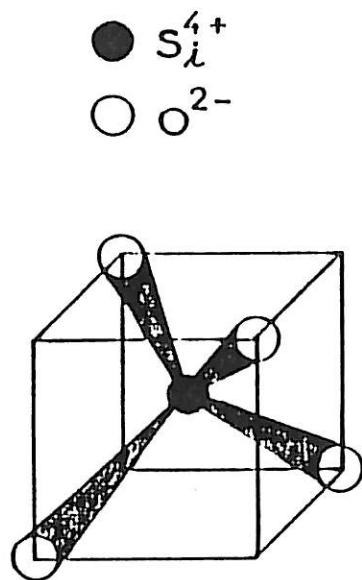
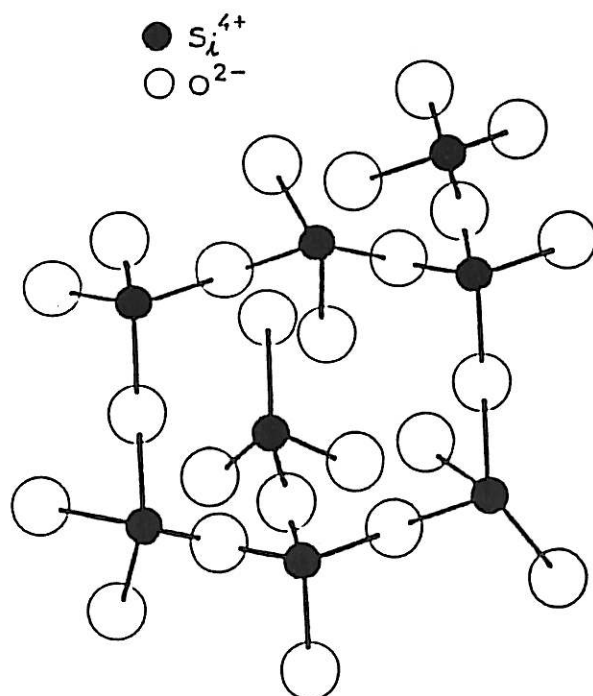


Fig1.1: Tétrahèdre SiO_4 vu en perspective. L'atome de silicium Si au milieu entouré de quatre oxygènes



*Fig 1.2 : Maille hexagonale 3SiO_2 vue en perspective.
Le silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène
et chaque oxygène est commun à deux tétraèdres.*

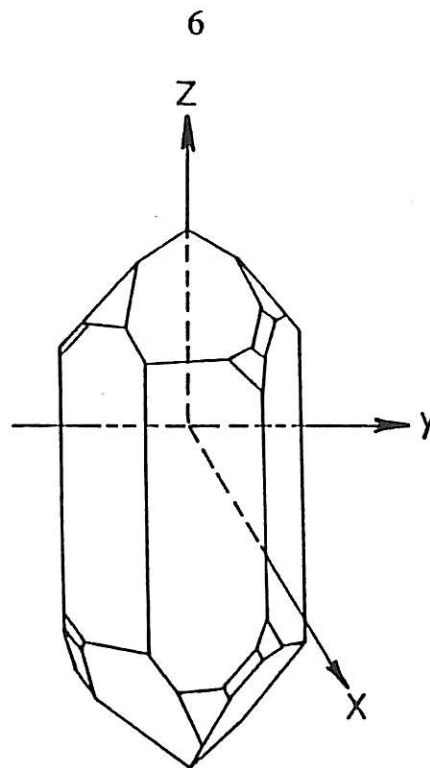


Fig 1.3 : Cristal de quartz représenté dans l'espace et muni de ses axes principaux OX, OY, OZ .

Dans cette présentation, on distingue trois groupes d'axes de symétrie :

- trois axes binaires OX_1, OX_2, OX_3 joignant les sommets de l'hexagone, qui sont appelés les axes électriques ;
- trois axes binaires OY_1, OY_2, OY_3 perpendiculaires aux faces de l'hexagone, qui sont appelés les axes mécaniques ;
- un axe ternaire OZ perpendiculaire au plan contenant les axes OX et OY qui est appelé axe optique.

1.2. EFFET PIEZOELECTRIQUE

Effectuons une coupe dans un cristal de quartz sous la forme d'un parallélépipède rectangle, dont les faces sont perpendiculaires aux axes de symétrie OX, OY, OZ , et soumettons-le à une force P dirigée suivant différentes directions :

- a) L'application de la force P sur les faces perpendiculaires à l'axe ternaire OZ est sans effet.
- b) L'application de la force P sur les faces normales à l'axe binaire OX provoque l'apparition sur les deux faces de charges électriques identiques, de signes contraires, proportionnelles à la force P et indépendantes de l'épaisseur, telles que :

$$Q = kP \quad (1-1)$$

où Q est la charge, P la force appliquée et k une constante de proportionnalité. C'est l'effet piézo-électrique transversal direct.

c) La même force exercée sur les faces normales à OY_1 fait apparaître sur les deux faces normales à OX des charges de signes contraires, proportionnelles à la force et dépendantes du rapport de la longueur l de la face parallèle à OY sur celle L de la face parallèle à OX :

$$Q = k P \frac{l}{L} \quad (1-2)$$

C'est l'effet piézo-électrique longitudinal direct.

Dans les deux cas, la constante de proportionnalité k est la même ; sa valeur a été déterminée par Pierre et Jacques Curie :

$$k = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ UI (unité internationale)}$$

L'explication du phénomène donnée par P. Curie [1] est la suivante : l'effet d'une force appliquée sur les faces provoque un déplacement élastique des atomes ; ceci entraîne une déformation de la liaison SiO_2 , qui se traduit par l'apparition de dipôles électriques, conduisant à une distribution de charges électriques sur les faces.

L'effet piézo-électrique inverse a été prédit par G. Lippmann [2]. Si l'on applique un champ électrique E convenablement orienté à une lame de quartz, elle subit une déformation élastique égale à celle qui, dans le phénomène direct, aurait produit le champ électrique E . Si en plus le champ appliqué est alternatif et de fréquence f , la lame de quartz se met à vibrer à la même fréquence. L'amplitude de cette vibration est maximale et en phase avec le champ électrique quand la fréquence correspond à une valeur bien précise, qui est la fréquence de résonance. La vibration elle-même de la lame de quartz se fait selon des modes bien précis.

1.3. MODES DE VIBRATION

Les modes de vibration dépendent de la coupe réalisée dans le cristal de quartz et de la direction du champ électrique auquel le quartz est soumis. Les différents types de vibration peuvent apparaître séparément ou simultanément. Dans ce dernier cas, le quartz vibre simultanément à plusieurs fréquences ; comme ceci est gênant pour les applications, ce régime de vibration est en général évité.

Les différents modes de vibration sont les suivants :

1.3.1. Mode de vibration en flexion :

Un champ électrique E oscillant à la fréquence de résonance est imposé à une lame de quartz taillée sous la forme d'une feuille. Celle-ci se met à vibrer entre deux plans (fig.1.4). La fréquence de résonance de ce mode de vibration est de l'ordre de 5 à 50kHz.

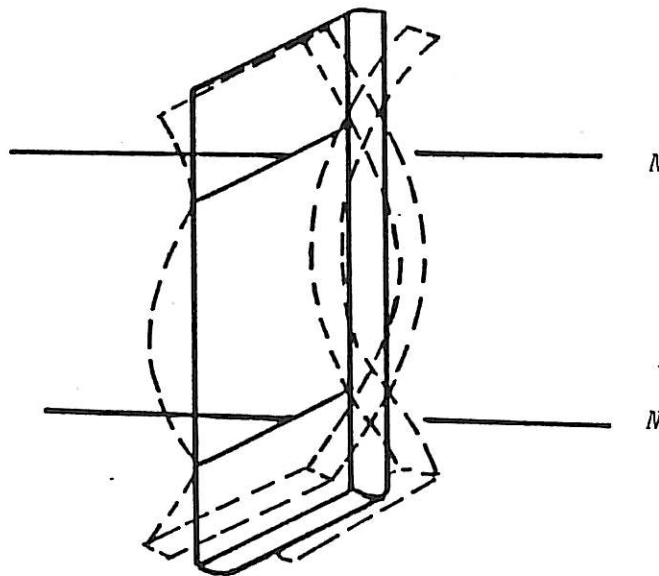
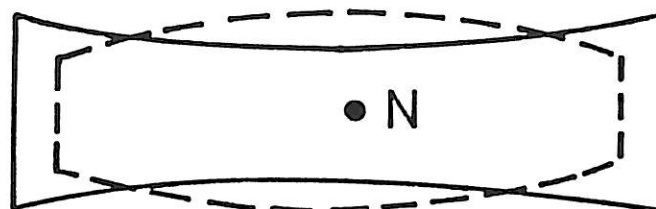


Fig1.4 : Vibration en flexion ; N représente les noeuds de vibration.

1.3.2. Mode de vibration longitudinale :

Dans ce mode, les lames utilisées sont taillées sous la forme d'un parallélépipède. Les vibrations se font en contraction et en élongation du parallélépipède (fig. 1.5). La fréquence de résonance de ce mode de vibration est de l'ordre de 50 à 500kHz.



FONDAMENTAL

Fig 1.5 : Vibration en mode de vibration longitudinale ; N représente le noeud de vibration.

1.3.3. Mode de vibration de cisaillement de faces :

Les lames sont taillées en losange dans le plan Y-Z du cristal de quartz. Les vibrations se font de telle manière que les diagonales s'allongent et se compriment alternativement (fig.1.6). La fréquence de résonance de ce mode de vibration est de l'ordre de 50 à 500kHz.

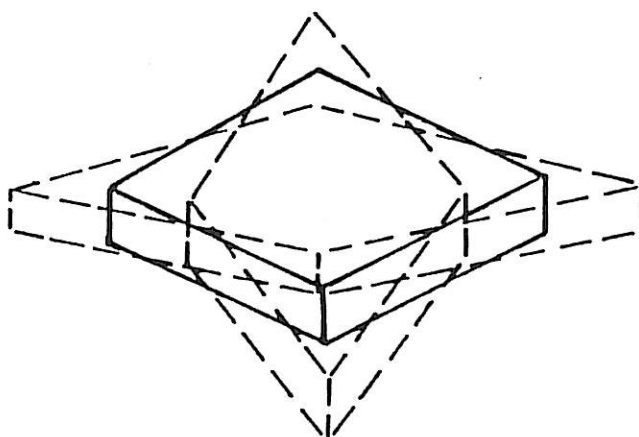


Fig 1.6 : Vibration en cisaillement de face.

1.3.4. Mode de vibration de cisaillement en épaisseur :

Les lames sont taillées sous la forme d'un parallélépipède très plat. Les vibrations se font de telle sorte que les grands plans glissent les uns par rapport aux autres. La fréquence de résonance de ce mode de vibration est de l'ordre de 500kHz à 10MHz (fig.1.7).

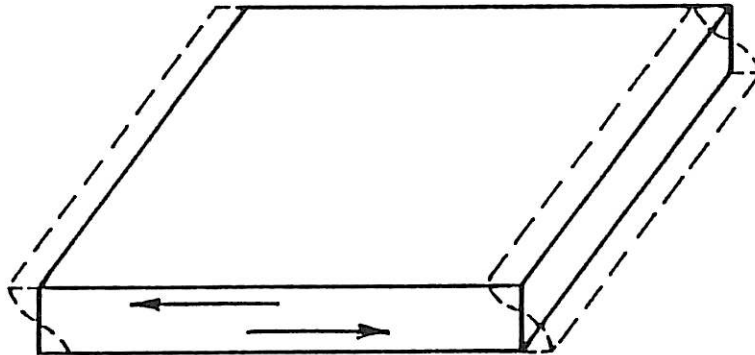


Fig 1.7 : Vibration de cisaillement en épaisseur.

1.4. EFFET DE LA TEMPERATURE ET COUPE DES LAMES DE QUARTZ

Dans un solide, les atomes qui le constituent n'y exécutent que de petites vibrations autour de leur position d'équilibre [3]. L'agitation thermique provoque une vibration des atomes supplémentaire dont la longueur d'onde est la même que celle d'une onde acoustique ; ceci conduit à des vibrations des plans les uns par rapport aux autres, ce qui se traduit par une dépendance de la fréquence de vibration des atomes avec le vecteur d'onde et donc à une dispersion de l'énergie. Pour un cristal piézo-électrique, l'agitation thermique a deux conséquences :

- a) L'interférence des ondes dues aux vibrations des atomes et de celles appliquées au cristal de quartz conduit à un changement de la fréquence de résonance.
- b) La dispersion de l'énergie provoque une détérioration du coefficient de qualité (si l'on représente l'énergie du système en fonction de la fréquence, elle est maximale à la fréquence de résonance (fig.1.8), le coefficient de qualité est donc le rapport de la fréquence de résonance sur la largeur à mi-hauteur de l'énergie).

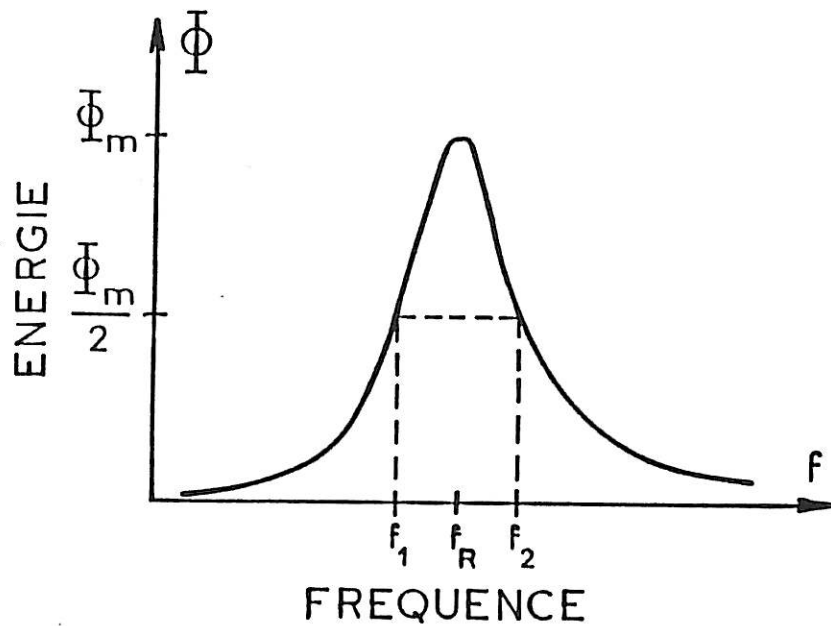


Fig 1.8 : Variation de l'énergie d'un système résonant en fonction de la fréquence.; f_R , fréquence de résonance.; f_1 et f_2 correspondent aux fréquences à mi-hauteur

Cet effet peut être atténué en effectuant des coupes réalisées selon les axes principaux OX, OY, OZ

. Ces coupes sont connues sous des références internationales qui sont données dans le tableau I. La figure 1.9 donne le schéma de leur coupe par rapport aux axes OX, OY, OZ.

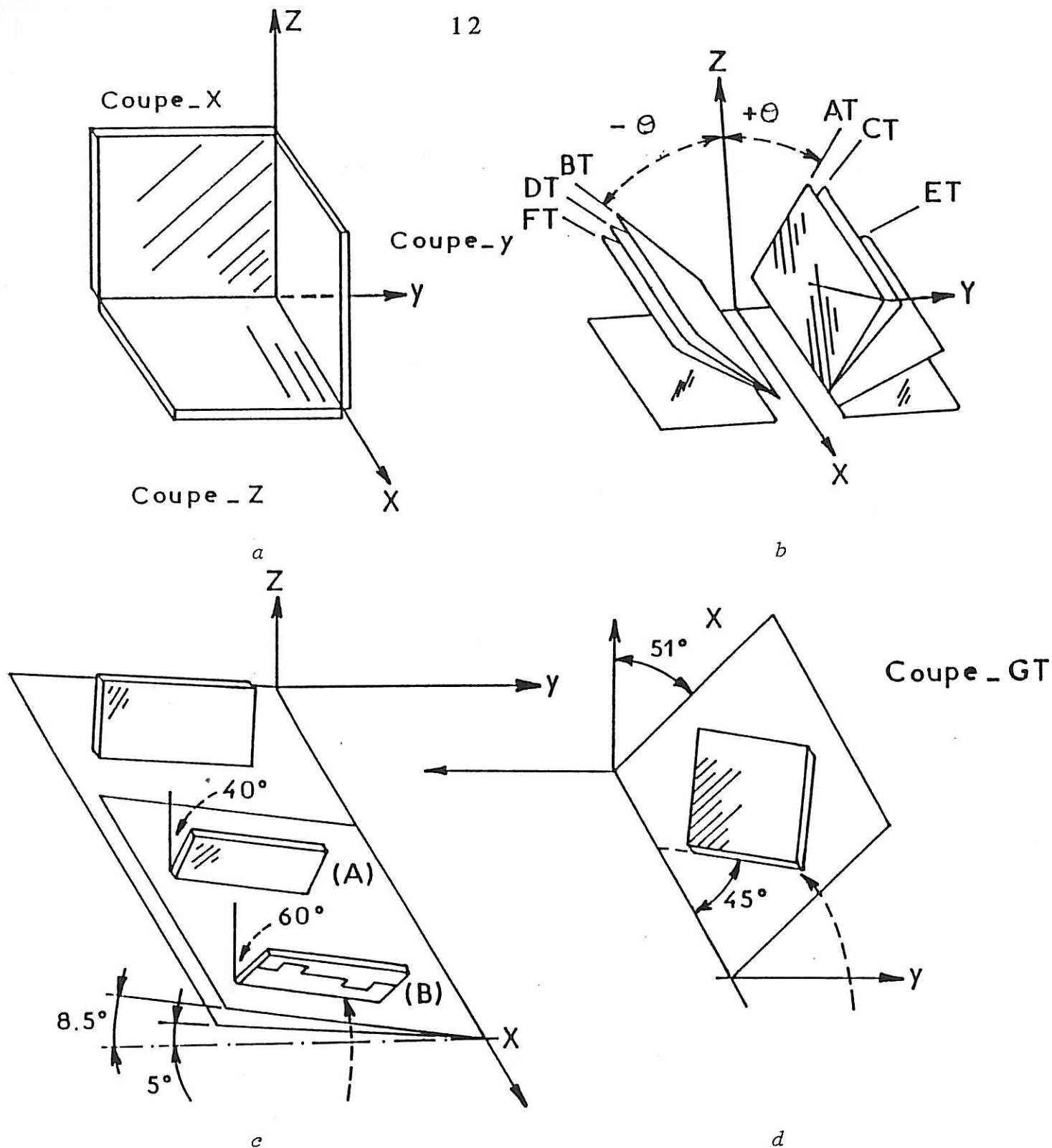


Fig 1.9 : Représentation des différentes coupes du cristal de quartz par rapport aux axes principaux[6].

(a) coupes x,y,z. (b) Les différentes coupes par rapport aux axes principaux. (c) coupe-MT(A) et coupe-NT(B) . (d) coupe GT.

TABLEAU I

Coupe	Réf.	Angle par rapport à l'axe de symétrie	Modes de vibration	Fréquences
A	AT	+35°15'	Vibration de cisaillement d'épaisseur	0.5-100 MHz
B	BT	-49°	"	5-15 MHz
C	CT	38°	Vibration de cisaillement de face	200-1000 kHz
D	DT	-52°	Vibration de cisaillement de face	200-500 kHz
E	+5°X-cut	66°	Vibration longitudinale	60-300 kHz
F	-18.5X-cut	-57°	"	60-300 kHz
G	GT	Fig.	"	100-556 kHz
H	+5°X-cut	-	Vibration en flexion de la longueur et de la largeur	10-100 kHz
J	+5°X-cut 2 plates	-	Vibration en flexion de la longueur et de l'épaisseur	1.2-10 kHz
M	MT	-	Vibration longitudinale	10-100 kHz
N	NT	-	Vibration en flexion de la longueur et de la largeur	10-100 kHz

A la température ambiante, la fréquence de résonance de ces coupes ne dépend que de l'orientation et du mode de vibration. Cependant, avec les variations de la température, la fréquence de résonance change également. La figure(1.10) montre que la courbe donnant la variation de fréquence de résonance en fonction de la température a une forme parabolique pour la plupart des coupes. Seules les coupes AT et GT sont différentes car elles présentent un point d'inflexion à la température ambiante et sont ainsi plus stables quand elles sont utilisées au voisinage de cette température. Ceci permet d'écrire la fréquence de résonance en fonction de la température sous la forme [5] :

$$f = f_0 \{ 1 + a_1(T-T_0) + a_2(T-T_0)^2 + a_3(T-T_0)^3 \dots \} \quad (1-3)$$

où d'après les courbes données sur la figure (1.10) , $a_1 = 0$ pour toutes les coupes et $a_2 = 0$ pour les coupes GT et AT. De façon générale, a_2 ne dépend que de la coupe effectuée dans le quartz et du mode de vibration.

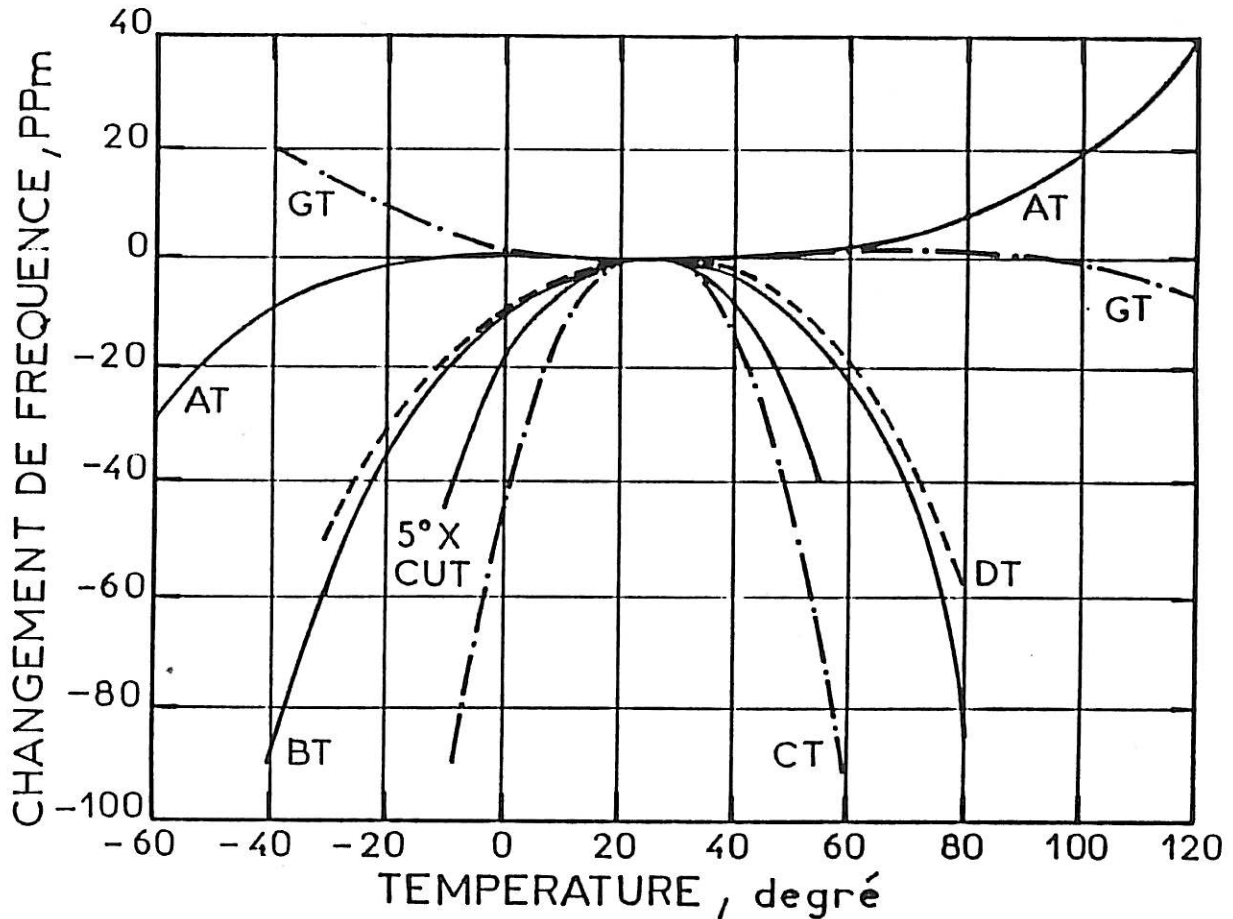


Fig 1.10 : Variation de la fréquence de résonance en ppm en fonction de la température suivant des différentes coupes du quartz [6].

Pour la courbe GT, les vibrations se font, en mode longitudinal, dans les deux directions longueur et largeur qui se couplent entre elles. Avec un ajustement du rapport longueur/largeur, la valeur de a_2 peut prendre des valeurs positives ou négatives. Pour une valeur du rapport largeur/longueur égale à 0,855, le coefficient a_2 s'annule [6].

Pour la coupe AT, l'obtention d'un coefficient $a_2 = 0$ est liée à la variation du coefficient élastique de cisaillement et à l'orientation de la coupe. Comme les coupes normales à l'axe OY ont un coefficient a_2 positif et celles normales à OZ ont un coefficient a_2 négatif, en faisant une rotation du plan YZ par rapport à l'axe OX, le coefficient a_2 s'annule pour un angle $\theta_1 = 35^\circ 15'$ (cas de la coupe AT), et devient très faible pour une valeur $\theta_2 = -49^\circ$ (cas de la coupe BT).

On remarque d'après la figure(1.10) que la coupe la moins sensible aux variations de la température est la coupe GT suivie par la coupe AT. Cependant, la coupe GT est très délicate à réaliser et son coefficient de qualité est inférieur à celui de la coupe AT-Y, ce qui rend cette dernière plus avantageuse.

1.5 MONTAGE DU QUARTZ

Le montage du quartz le plus répandu pour des fréquences moyennes est de mettre simplement le cristal entre deux plaques métalliques qui jouent le rôle d'un condensateur. Quand une différence de potentiel leur est appliquée, elles créent un champ électrique qui polarise le quartz. Ces deux plaques sont appelées les électrodes du quartz. Pour obtenir des fréquences très élevées, on utilise un mode de suspension qui permet au cristal de vibrer dans toutes les directions sans aucune gêne. En pratique, pour réaliser les électrodes de la lame de quartz, on recouvre partiellement les deux faces d'une couche métallique par évaporation sous vide, selon différentes géométries, mais dans la suite, nous n'utiliserons que des électrodes dites "bouton central". Celles-ci sont réunies aux connexions rigides par des fils conducteurs élastiques, soudés en un noeud de vibration, pour éviter que l'énergie cinétique ne se dissipe le long de ces fils (fig.1.11).

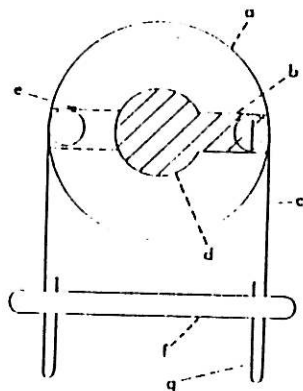


Fig 1.11: lame du quartz dite "bouton-central"; a : lame de quartz ; b : partie de l'électrode qui assure le passage du courant électrique ; d : partie centrale qui représente l'électrode du quartz ; c,e : fils élastiques conducteurs ; f,g : support rigide.

Lorsque l'on désire une grande stabilité de la fréquence, on place le quartz sous vide, ce qui supprime l'amortissement dû au contact de l'air.

1.6. EQUATIONS FONDAMENTALES

Dans la mesure où nous n'utiliserons dans toutes nos manipulations que des lames de quartz de coupe Y-AT, tous les calculs effectués correspondent à cette coupe.

Avant d'écrire les équations fondamentales, nous allons définir les déformations qui gouvernent les propagations d'une onde ultrasonore dans le quartz. Dans un repère (OX,OY,OZ), on considère un point du cristal de coordonnée $M(x,y,z)$. Après une déformation, ce point devient $M_1(x_1,y_1,z_1)$. Nous définissons le Jacobien J de la transformation comme :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial x} & \frac{\partial x_1}{\partial y} & \frac{\partial x_1}{\partial z} \\ \frac{\partial y_1}{\partial x} & \frac{\partial y_1}{\partial y} & \frac{\partial y_1}{\partial z} \\ \frac{\partial z_1}{\partial x} & \frac{\partial z_1}{\partial y} & \frac{\partial z_1}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (1-4)$$

$$\text{si } M(x,y,z) \rightarrow M_1(x_1,y_1,z_1)$$

et nous appelons S la matrice de déformations telle que :

$$S = \frac{1}{2} (J^T J - I_3) \quad (1-5)$$

où J^T est la matrice transposée du Jacobien et I_3 la matrice unité d'ordre 3.

En faisant apparaître les différentes composantes de la matrice symétrique de déformation, S peut s'écrire par convention :

$$S = \begin{pmatrix} S_1 & S_6 & S_5 \\ S_6 & S_2 & S_4 \\ S_5 & S_4 & S_3 \end{pmatrix} \quad (1-6)$$

Si les déplacements notés $u = x_1 - x$; $v = y_1 - y$; $w = z_1 - z$ sont pris en compte, le Jacobien K tel que :

$$K = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (1-7)$$

est égal à : $K = J - I_3$ (1-8)

nous pouvons écrire :

$$S = \frac{1}{2} \{ K^T + K \} + \frac{1}{2} K K^T \quad (1-9)$$

L'équation (1-9) montre que l'apparition des termes non-linéaires est due au produit $K K^T$. Il s'agit d'une non-linéarité indépendante de la nature du cristal. D'après l'équation (1-9), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} S_1 &= \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{1}{2} \left(\left\{ \frac{\partial u}{\partial x} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial v}{\partial x} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial w}{\partial x} \right\}^2 \right) \\ S_2 &= \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{2} \left(\left\{ \frac{\partial u}{\partial y} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial v}{\partial y} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial w}{\partial y} \right\}^2 \right) \\ S_3 &= \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{1}{2} \left(\left\{ \frac{\partial u}{\partial z} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial v}{\partial z} \right\}^2 + \left\{ \frac{\partial w}{\partial z} \right\}^2 \right) \\ S_4 &= \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial x} + \left[\frac{\partial u}{\partial x} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial x} \cdot \frac{\partial w}{\partial y} \right] \\ S_5 &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} + \left[\frac{\partial u}{\partial z} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial z} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} \cdot \frac{\partial w}{\partial x} \right] \\ S_6 &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial v}{\partial y} + \left[\frac{\partial u}{\partial z} \cdot \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \cdot \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \cdot \frac{\partial w}{\partial y} \right] \end{aligned} \quad (1-10)$$

1.6.1. Energie libre du quartz :

L'énergie libre Φ d'une lame de quartz est égale à la somme de trois termes : l'énergie élastique, l'énergie piézo-électrique et l'énergie électrique, notées respectivement par : Φ^e , Φ^p et Φ^{el} .

$$\Phi = \Phi^e + \Phi^p + \Phi^{el} \quad (1-11)$$

Chaque terme est représenté par une série telle que, par exemple :

$$\Phi^e = \sum_{n=1}^{\infty} \Phi_n^e \quad (1-12)$$

Les trois types d'énergie vont être passés successivement en revue.

1.6.1.1. Energie élastique :

L'énergie élastique Φ^e s'écrit comme un développement du type :

$$\Phi^e = \Phi^e_1 + \Phi^e_2 + \dots$$

avec

$$\begin{aligned} \Phi^e_1 &= \frac{1}{2} \sum_i^6 \sum_j^6 c_{ij} S_i S_j \\ \Phi^e_2 &= \frac{1}{3!} \sum_i^6 \sum_j^6 \sum_k^6 c_{ijk} S_i S_j S_k \\ \Phi^e_n &= \frac{1}{n!} \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \dots \sum_{n=1}^6 c_{ijk\dots n} S_i S_j \dots S_n \end{aligned} \quad (1-13)$$

où c_{ij} , c_{ijk} , $c_{ijk\dots n}$ sont les coefficient élastiques du 1^{er}, 2^{ème}, n^{ème} ordre et S_i , $S_j, \dots S_n$ sont les termes de la matrice S de déformation. Le terme Φ^e_2 est le seul qui soit considéré pour l'écriture des équations fondamentales dans le cas de l'approximation linéaire. Φ^e_3 est toujours nul d'après K. Brugger et R.N. Thurston [7,8].

1.6.1.2. Energie piézo-électrique :

L'énergie piézo-électrique s'écrit comme suit :

$$\Phi P = \Phi P_1 + \Phi P_2 + \dots \quad (1-14)$$

avec

$$\Phi_1 P = \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^6 e_{ik} E_i S_k$$

$$\Phi_2 P = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^6 e_{ijk} E_i E_j S_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^6 \sum_{l=1}^6 e_{ikl} E_i S_k S_l$$

e_{ij} représente les coefficients piézo-électriques linéaires du 2^e ordre, e_{ijk} et e_{ikl} les coefficients non-linéaires de 3^e ordre et E_i ($i=1,2,3$) le champ électrique dans la direction i .

Le 1^{er} terme correspond à l'approximation linéaire, et le 3^e est nul pour une coupe Y-AT d'après W.C. Cady et R. Besson [9,10].

1.6.1.3. Energie électrique :

Pour écrire les relations électriques, nous avons le choix entre plusieurs grandeurs. Nous pouvons exprimer soit la polarisation électrique P , soit le déplacement électrique D en fonction du champ E .

Nous avons choisi d'exprimer le déplacement électrique en fonction du champ E , le coefficient linéaire ϵ_{ij} correspondant alors à la permittivité du diélectrique. Dans ce cas, l'expression de l'énergie électrique s'écrit de la manière suivante :

$$\Phi_{el} = \Phi_1^{el} + \Phi_2^{el} + \dots \quad (1-15)$$

avec

$$\Phi_1^{el} = \frac{1}{2!} \sum_i^3 \sum_j^3 \epsilon_{ij} E_i E_j$$

$$\Phi_2^{el} = \frac{1}{3!} \sum_i^3 \sum_j^3 \sum_k^3 \epsilon_{ijk} E_i E_j E_k$$

.

.

.

$$\Phi_n^{el} = \frac{1}{(n+1)!} \sum_i^3 \sum_j^3 \dots \sum_n^3 \epsilon_{ijk\dots n} E_i E_j E_k \dots E_n$$

où les E_i ($i=1,2,3$) représentent les composantes du champ électrique, et où ϵ_{ij} , ϵ_{ijk} , $\epsilon_{ij\dots n}$ sont les coefficients de polarisation électrique du second, troisième et n ème ordre.

1.6.1.4. Energie dissipée au cours d'une déformation :

L'expression (1-14) de l'énergie libre ne tient pas compte des pertes d'énergie au cours du processus de déformation. Cette perte d'énergie est attribuée à la présence de dislocations dans la structure cristalline (défaut cristallin), à une viscosité non nulle dans le solide (frottement interne) et à l'influence de la métallisation de la lame de quartz surtout lorsque la masse de cette dernière est faible.

Nous définissons l'énergie dissipée au cours de la déformation [14] de la manière suivante :

$$\Phi^D = \Phi_1^D + \Phi_2^D + \dots \quad (1-16)$$

avec

$$\Phi_1^D = -\frac{1}{2} \sum_i^6 \sum_j^6 r_{ij} \frac{\partial(S_i S_j)}{\partial t}$$

$$\Phi_2^D = -\frac{1}{6} \sum_i^6 \sum_j^6 \sum_k^6 r_{ijk} \frac{\partial(S_i S_j S_k)}{\partial t}$$

$$\Phi_n^D = -\frac{1}{(n+1)!} \sum_i^6 \sum_j^6 \sum_k^6 \dots \sum_n^6 r_{ijk\dots n} \frac{\partial(S_i S_j \dots S_n)}{\partial t}$$

où r_{ij} , r_{ijk} , $r_{ij\dots n}$ sont les coefficients d'amortissement du 2ème ordre, 3ème ordre et n ème ordre.

La nouvelle expression de l'énergie libre tenant compte des pertes d'énergie est donc de la forme :

$$\Phi = \Phi^e + \Phi^P + \Phi^{el} + \Phi^D \quad (1-17)$$

1.6.1.5. Relation effort-déformation :

Nous définissons le tenseur d'effort T comme la dérivée de l'énergie libre Φ à champ électrique constant :

$$T_i = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial S_i} \right|_E \quad (1-18)$$

La matrice de déplacement électrique est définie comme la dérivée de l'énergie libre à déformation constante :

$$D_m = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial E_m} \right|_S \quad (1-19)$$

1.6.1.6. Equation d'équilibre :

Les forces qui agissent sur un élément du cristal sont classées d'une part en forces de surface données par le tenseur d'effort T rapporté à un élément de surface $d\Omega \{d\Omega_1, d\Omega_2, d\Omega_3\}$.

$$T = \begin{pmatrix} T_1 & T_6 & T_5 \\ T_6 & T_2 & T_4 \\ T_5 & T_4 & T_3 \end{pmatrix} \quad (1-20)$$

$$\text{D'autre part, en forces de volume } F_j \begin{cases} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \end{cases} .$$

L'équation d'équilibre s'écrit, en tenant compte de toutes les forces en volume ou en surface :

$$\iint_{\Omega} T_i \, d\Omega + \iiint_V F_j \, dV = 0 \quad (1-21)$$

D'après la formule d'Ostrogradski, nous obtenons :

$$\iiint_V [(\text{div } T_i)^T + F_j] dV = 0 \quad (1-22)$$

où AT signifie transpose de la matrice A .

Etant donné le caractère arbitraire de l'élément de volume dV , la relation (1-22) n'est vérifiée que pour

$$(\text{div } T_i)^T + F_j = 0 \quad (1-23)$$

dans le cas stationnaire. Cependant, pour un système non stationnaire, nous pouvons écrire cette condition sous la forme :

$$(\text{div } T_i)^T + F_j = \rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} \quad (1-24)$$

sachant que u_j $\{u,v,w\}$ sont les déplacements et ρ est la masse volumique spécifique.

Dans notre cas, les forces de pesanteur peuvent être négligées ; nous obtenons ainsi l'équation d'équilibre finale :

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = (\text{div } T_i)^T \quad (1-25)$$

Les équations (1-18), (1-19) et (1-25) constituent les équations fondamentales décrivant la propagation d'une onde ultrasonore dans le cristal de quartz. Nous étudierons successivement les régimes linéaire et non-linéaire liés aux différents termes de l'énergie libre Φ .

1.6.2. Régime linéaire :

Dans une première approximation, dite du régime linéaire, les développements des différents termes de l'énergie libre seront arrêtés au second ordre. Nous sommes alors conduits aux relations suivantes :

- D'après l'équation (1-18) et en tenant compte des différentes composantes de l'énergie libre, on peut écrire ($1 \leq i \leq 6$) :

$$T_i = \sum_j^6 (c_{ij} S_j + r_{ij} \frac{\partial S_j}{\partial t}) - \sum_m^3 e_{mi} S_m E_m \quad (1-26)$$

où c_{ij} , e_{mi} , r_{ij} sont respectivement les coefficients élastiques à champ électrique constant, les coefficients piézo-électriques à déformation constante et les coefficients d'amortissement ; T_i , S_j et E_m sont les efforts, les déformations et les composantes du champ électrique.

- D'après l'équation (1-19), on a ($1 \leq n \leq 3$) :

$$D_n = \sum_j^6 e_{nj} S_j + \sum_m^3 \epsilon_{nm} E_m \quad (1-27)$$

où D_n représente les composantes ($n=1,2,3$) du déplacement électrique et ϵ_{nm} les coefficients de polarisation électrique.

L'équation (1-25) s'écrit comme suit en régime linéaire :

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = - \text{div } T_i \quad (1-28)$$

où T_i est le tenseur d'effort et ρ est la masse volumique spécifique.

Pour les lames de coupe Y-AT vibrant en mode de cisaillement d'épaisseur, les axes principaux Y et Z font un angle de $\theta = 35^\circ 15'$ par rapport aux axes principaux d'une lame de quartz de coupe X',Y',Z' (fig.1.12). Tous nos calculs seront effectués dans le repère X,Y,Z (axes principaux de la coupe Y-AT).

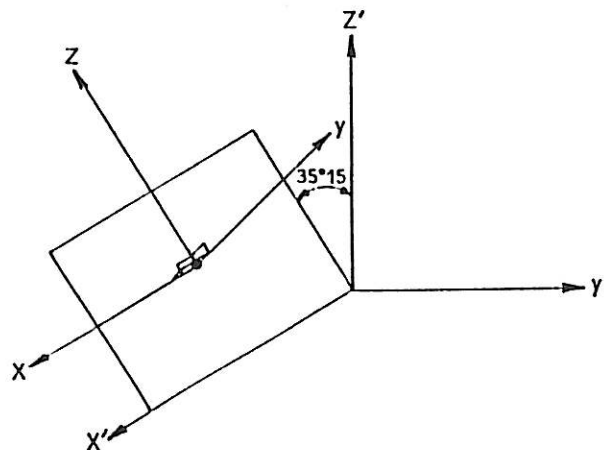


Fig1.12 : Coupes Y-AT par rapport aux axes principaux X',Y',Z'.

Soit e l'épaisseur du cristal et Ω la surface de ses électrodes (surfaces métallisées dans le plan X,Y), e est supposé petit devant les autres dimensions et le cisaillement principal se produit dans la direction X .

En considérant qu'il n'y a qu'une seule vibration de cisaillement d'épaisseur suivant la direction X et que les plans parallèles à XZ sont infinis, les efforts mis en jeu se réduisent à T_6 , les déformations à S_6 et le champ électrique à E_2 (fig. 1.13).

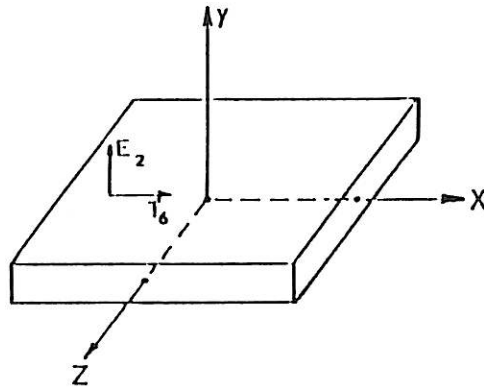


Fig1.13 : Coupe Y-AT en vibration de cisaillement d'épaisseur. E_2 est le champ électrique et T_6 est l'effort.

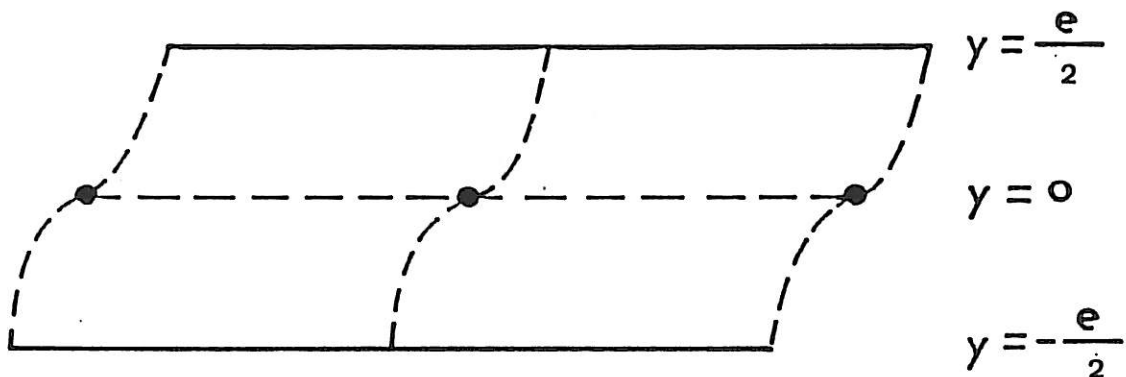


Fig1.14 : Lamé de quartz Y-AT d'épaisseur e en vibration de cisaillement d'épaisseur. $y=0$ est le noeud de vibration.

Comme le cisaillement se fait suivant la direction OX, les coefficients caractéristiques sont :

- c_{66}^E : coefficient élastique défini à champ électrique constant.
 e_{26} : coefficient piézo-électrique.
 ϵ_{22} : coefficient de polarisation électrique.
 r_{66} : coefficient d'amortissement

Les relations fondamentales se réduisent alors à :

$$T_6 = c_{66}^E S_6 - e_{26} E_2 + r_{66} \frac{\partial S_6}{\partial t} \quad (1-29)$$

$$S_6 = \frac{\partial u}{\partial y} \quad (1-30)$$

$$D_2 = e_{26} S_6 + \epsilon_{22} E_2 \quad (1-31)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial T_6}{\partial y} \quad (1-32)$$

En éliminant E_2 entre les relations (1-29) et (1-31), nous pouvons écrire :

$$T_6 = c_{66}^D S_6 \frac{e_{26}}{\epsilon_{22}} D_2 + r_{66} \frac{\partial S_6}{\partial t} \quad (1-33)$$

en posant

$$c_{66}^D = c_{66}^E + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}} \quad (1-34)$$

où c_{66}^D est alors le coefficient élastique à déplacement électrique constant ou nul.

Si la conductivité électrique du cristal est supposée négligeable, il n'y a pas de charges libres dans celui-ci, nous pouvons alors écrire :

$$\text{div } \vec{D} = 0$$

ce qui nous donne : $\frac{\partial D_2}{\partial y} = 0 \quad (1-35)$

Dans ce cas, le déplacement électrique D_2 est alors indépendant de y et il ne dépend donc que du temps.

A l'aide des relations (1-32) et (1-33), nous obtenons :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c_{66}^D \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + r_{66} \frac{\partial^3 u}{\partial^2 y \partial t} \quad (1-36)$$

qui est l'équation de propagation d'une onde acoustique dans une lame de quartz tenant compte de l'amortissement. Les conditions aux limites associées à ce système physique sont les suivantes :

- Les faces supérieures et inférieures sont maintenues d'un côté et de l'autre d'un plan nodal passant par leur milieu (fig. 1.14).
- Le déplacement u est nul pour $y = 0$.

Les faces supérieures et inférieures sont libres. Il n'y a donc pas d'effort mis en jeu sur ces faces, c'est-à-dire que $T_6 = 0$ pour $y = \pm \frac{e}{2}$.

- Une différence de potentiel $V_0 e^{j\omega t}$ est imposée aux bornes du quartz :

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} E_2 dy = V_0 e^{j\omega t}$$

La forme générale de la solution de cette équation de propagation d'onde est de la forme $u(y) e^{j\omega t}$, d'où :

$$-\rho \omega^2 u(y) = (c_{66}^D + j\omega r_{66}) \frac{\partial^2 u(y)}{\partial y^2} \quad (1-37)$$

En posant : $\mu_1 = c_{66}$, $\eta_1 = r_{66}$ et $v_1^2 = \frac{c_{66}}{\rho_Q}$

où v_1 est la vitesse de propagation transversale de l'onde acoustique dans le quartz de masse volumique spécifique ρ_Q , nous pouvons écrire d'après l'équation (1-37) :

$$-\rho_Q \omega^2 u(y) = (\mu_1 + j\omega \eta_1) \frac{\partial^2 u(y)}{\partial y^2}$$

$$\text{En posant : } (\alpha_1 + jk_1)^2 = \frac{-\omega^2 \rho_Q}{\mu_1 + j\omega \eta_1} \quad (1-38)$$

$$\text{où } k_1 = \frac{\omega}{v_1 \sqrt{2}} \frac{[\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_1}{\mu_1})^2} + 1]^{1/2}}{\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_1}{\mu_1})^2}}$$

$$\alpha_1 = \frac{\omega}{v_1 \sqrt{2}} \frac{[\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_1}{\mu_1})^2} - 1]^{1/2}}{\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_1}{\mu_1})^2}}$$

α_1 est le coefficient d'atténuation et k_1 le nombre d'onde angulaire. La solution générale est de la forme :

$$u(y,t) = [A e^{-(\alpha_1 + jk_1)y} + B e^{+(\alpha_1 + jk_1)y}] e^{j\omega t} \quad (1-39)$$

Les conditions aux limites imposent :

D'une part, que les efforts sont nuls sur les faces inférieure et supérieure :

Pour $y = \pm \frac{e}{2}$, on a $T_6(\frac{e}{2}) = T_6(-\frac{e}{2}) = 0$

$$\text{d'où } v_1^2 S(-\frac{e}{2}) - \frac{e_{26}}{\rho_Q \epsilon_{22}} D(-\frac{e}{2}) + \frac{\eta_1}{\rho} j\omega S(-\frac{e}{2}) =$$

$$v_1^2 S(\frac{e}{2}) - \frac{e_{26}}{\rho_Q \epsilon_{22}} D(\frac{e}{2}) + \frac{\eta_1}{\rho_Q} j\omega S(\frac{e}{2})$$

$$\text{Sachant que : } \frac{\partial D}{\partial y} = 0, \text{ nous avons } D(\frac{e}{2}) = D(-\frac{e}{2})$$

$$\text{ce qui conduit à : } S(-\frac{e}{2}) = S(\frac{e}{2})$$

$$\text{d'où : } A = -B$$

Ceci nous amène à une solution de la forme :

$$u = 2A \operatorname{sh} (\alpha_1 + jk_1)y \quad (1-40)$$

D'autre part, une différence de potentiel $V_0 e^{j\omega t}$ est imposée aux bornes du quartz telle que :

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} E_0 dy = V_0 e^{j\omega t}$$

Comme d'après l'équation (1-31) :

$$D_2 = e_{26} S_6 + \epsilon_{22} E_2 \quad \text{avec} \quad S_6 = \frac{\partial D}{\partial y}$$

Nous obtenons donc par intégration :

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{+\frac{e}{2}} D_2 dy = e_{26} (u(\frac{e}{2}) - u(-\frac{e}{2})) + \epsilon_{22} V_0 e^{j\omega t} \quad (1-41)$$

soit, comme D_2 est indépendant de y :

$$D_2 = [4 \frac{e_{26}}{e} A \operatorname{sh} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2} + \frac{\epsilon_{22}}{e} V_0] e^{j\omega t} \quad (1-42)$$

et à partir de l'équation (1-33), nous avons :

$$D_2 = 2A \frac{\epsilon_{22}}{e_{26}} (\mu_1 + j\omega\eta_1) (\alpha_1 + jk_1) \operatorname{ch} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2} e^{j\omega t} \quad (1-43)$$

En égalant les deux expressions donnant D_2 , nous pouvons déterminer la constante A :

$$A = \frac{\epsilon_{22}/e V_0}{2 \frac{\epsilon_{22}}{e_{26}} (\mu_1 + j\omega\eta_1) (\alpha_1 + jk_1) \operatorname{ch} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2} - 4 \frac{e_{26}}{e} \operatorname{sh} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2}} \quad (1-44)$$

Comme la densité superficielle de charges est égale au déplacement électrique, nous pouvons écrire :

$$i = \Omega \frac{\partial D}{\partial t} \quad (1-45)$$

où Ω est la surface des électrodes du quartz.

A partir de l'expression (1-42) de D_2 , nous pouvons écrire le courant sous la forme :

$$i = \Omega j \omega \left[4 \frac{e_{26}}{e} A \operatorname{sh}(\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2} + \frac{\epsilon_{22}}{e} V_0 \right] e^{j\omega t} \quad (1-46)$$

L'équation (1-46) montre que le courant est la somme de deux courants i_1 et i_2 . Le second correspond au courant qui traverse une capacité c_0 aux bornes de laquelle est appliquée une tension $V_0 e^{j\omega t}$. c_0 est donc donnée par :

$$c_0 = \frac{\epsilon_{22}\Omega}{e} \quad (1-47)$$

Cette capacité est celle du diélectrique compris entre les deux électrodes. Elle est appelée capacité parallèle du résonateur.

L'autre courant i_1 a une forme très compliquée : pour le simplifier, nous considérons que l'amortissement est très faible et nous nous plaçons au voisinage de la fréquence de résonance.

Avant de commencer de simplifier l'expression i_1 dans le but de déterminer les différentes composantes du circuit équivalent traversé par i_1 , nous allons déterminer les fréquences caractéristiques du quartz.

1.6.2.1. Fréquences de résonance et d'anti-résonance :

Afin d'établir sans trop de difficultés les expressions des différentes fréquences (résonance et anti-résonance), nous resterons toujours dans l'hypothèse théorique où l'amortissement est nul, ce qui se traduit par un courant de valeur infinie à la résonance et nulle à l'anti-résonance.

D'après les équations (1-43) et (1-45), l'expression générale du courant total i est égale à :

$$i = j\omega\Omega \frac{\frac{2\varepsilon_{22}^2}{e e_{26}} (\mu_1 + j\omega\eta_1) (\alpha_1 + jk_1) \operatorname{ch} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2}}{\frac{2\varepsilon_{22}}{e_{26}} (\alpha_1 + jk_1) (\mu_1 + j\omega\eta_1) \operatorname{ch} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2} - 4 \frac{e_{26}}{e} \operatorname{sh} (\alpha_1 + jk_1) \frac{e}{2}} V_0 e^{j\omega t} \quad (1-48)$$

Dans l'hypothèse d'un amortissement nul, c'est-à-dire pour $r_{66} = \eta_1 = 0$, nous avons $\alpha_1 = 0$ et $k_1 = \frac{\omega}{v_1}$, le courant total s'écrit alors :

$$i = j\omega\Omega \frac{\varepsilon_{22}^2 \mu_1 (jk_1) \cos k_1 \frac{e}{2}}{\varepsilon_{22} e \mu_1 (jk_1) \cos k_1 \frac{e}{2} - 2j e_{26}^2 \sin k_1 \frac{e}{2}} V_0 e^{j\omega t} \quad (1-49)$$

sachant que : $\operatorname{ch} (j k_1 \frac{e}{2}) = \cos k_1 \frac{e}{2}$

et $\operatorname{sh} (j k_1 \frac{e}{2}) = j \sin k_1 \frac{e}{2}$

L'impédance du quartz est définie de la manière suivante :

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i}$$

A partir de l'équation (1-49), nous pouvons écrire l'expression :

$$Z = \frac{1}{j\omega\Omega} \left[\frac{e}{\varepsilon_{22}} - \frac{e_{26}^2}{\varepsilon_{22}^2 c_{66} D} \left(\frac{2v_1}{\omega} \right) \operatorname{tg} \left(\frac{\omega e}{2v_1} \right) \right] \quad (1-50)$$

La fréquence d'anti-résonance correspond à un courant nul, c'est-à-dire à une impédance infinie qui se traduit par :

$$\operatorname{tg} \frac{\omega_0 e}{2v_1} = \infty$$

soit :

$$\omega_0 = \frac{\pi v_1}{e} \quad (1-51)$$

A la fréquence de résonance, le courant devient infini, ce qui implique une impédance nulle :

$$\frac{e}{\epsilon_{22}} - \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22}^2 c_{66} D} \left(\frac{2v_1}{\omega} \right) \operatorname{tg} \left(\frac{\omega_r}{2v_1} \right) = 0$$

soit :

$$\omega_r = \frac{\pi v_1}{e} - \frac{4v_1 e_{26}^2}{c_{66} D \epsilon_{22} \pi e} \quad (1-52)$$

Nous remarquons que la relation entre ω_r et ω_0 est de la forme :

$$\omega_r = \omega_0 \left(1 - \frac{4e_{26}^2}{c_{66} D \epsilon_{22} \pi^2} \right) \quad (1-53)$$

1.6.2.2. Circuit équivalent :

Précédemment, nous avons déterminé la capacité parallèle c_0 , le détail des calculs pour déterminer les autres composantes est donné par Cady [13]. Les valeurs des différentes composantes sont données dans l'annexe I. L'expression de i_1 (équation (1-46)) correspond à un courant qui traverse une résistance R_1 , une capacité C_1 et une inductance L_1 montées en série. Leurs valeurs sont telles que :

$$C_1 = \frac{8 \Omega e_{26}^2}{e \pi^2 c_{66} D} \quad L_1 = \frac{\rho e^3}{8 e_{26}^2 \Omega} \quad R_1 = \frac{r_{66} e \pi^2}{8 e_{26}^2 \Omega} \quad (1-54)$$

Le schéma équivalent est représenté par la figure (1.15) .

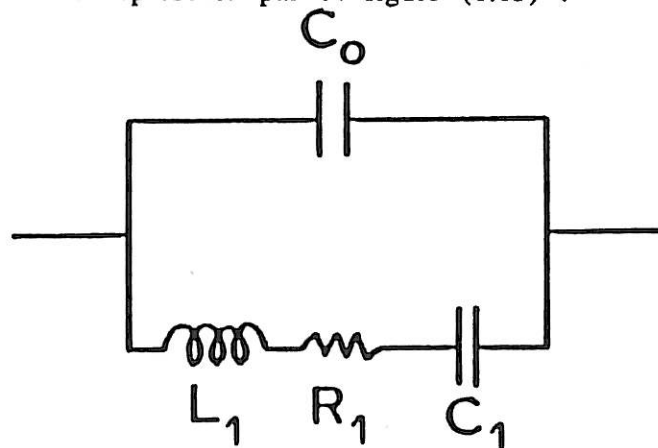


Fig1.15 : Schéma électrique équivalent de la lame du quartz
(c_0, c_1 sont des capacités, L_1 est une self, R_1 est une résistance).

Remarquons qu'en raison des approximations faites (tous les calculs sont effectués au voisinage de la fréquence de résonance et les dimensions de la lame dans le plan XZ sont infinies), le calcul précédent n'est valable que pour une excitation de la lame sur son mode fondamental. Lorsqu'elle est excitée sur un mode harmonique appelé mode partiel de rang n , les quantités (1-54) deviennent :

$$C_n = \frac{8 n^2 \Omega e_2 e_6^2}{e \pi^2 c_{66} D} \quad L_n = \frac{\rho e^3}{8 n^2 e_2 e_6^2 \Omega} \quad R_n = \frac{r_{66} e \pi^2 n}{8 e_2 e_6^2 \Omega} \quad (1-55)$$

Le modèle utilisé pour déterminer le schéma équivalent est un modèle unidimensionnel. En réalité, il y a d'autres modes de vibration et de couplage entre ces modes.

Le spectre du résonateur possède donc, en plus des raies correspondant à la fréquence fondamentale et à ses harmoniques, un certain nombre de raies "parasites" appelées modes anharmoniques.

1.6.3. Analyse du schéma équivalent :

D'après le schéma équivalent de la lame de quartz, nous pouvons écrire l'impédance du quartz sous la forme : $Z = R(\omega) + jX(\omega)$, c'est-à-dire :

$$Z = \frac{R_1}{[1 - C_0 \omega (L_1 \omega - \frac{1}{C_1 \omega})]^2 + R_1^2 C_0^2 \omega^2} + j \frac{[(L_1 \omega - \frac{1}{C_1 \omega}) - R_1^2 C_0 \omega - C_0 \omega (L_1 \omega - \frac{1}{C_1 \omega})]^2}{[1 - C_0 \omega (L_1 \omega - \frac{1}{C_1 \omega})]^2 + R_1^2 C_0^2 \omega^2} \quad (1-56)$$

La représentation de Z dans le plan complexe est sous la forme de deux demi-cercles opposés.

Nous distinguons dans cette présentation les fréquences caractéristiques suivantes :

- f_0 : fréquence de résonance pour laquelle $J(\omega)$ s'annule la première fois.
- f_a : fréquence d'anti-résonance pour laquelle $J(\omega)$ s'annule la deuxième fois.
- f_p : fréquence de résonance parallèle qui correspond à la fréquence de résonance du circuit composé de C_0 en parallèle avec R_1 , L_1 et C_1 .

$$f_p = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_1 \frac{C_1 C_0}{C_1 + C_0}}} \quad (1-57)$$

- f_s : fréquence de résonance série qui correspond à la fréquence de résonance du circuit composé de R_1 , L_1 et C_1 .

$$f_s = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_1 C_1}} \quad (1-58)$$

Nous définissons aussi le coefficient de qualité acoustique comme :

$$Q = \frac{1}{R_1} \sqrt{\frac{L_1}{C_1}} \quad \text{d'où} \quad Q = \frac{\rho e v_1}{\pi r_6 \delta}$$

1.6.4. Régime non-linéaire :

Dans cette partie, nous allons tenir compte des effets non-linéaires élastique, piézo-électrique, de polarisation électrique et d'amortissement, en considérant que les vibrations sont pures (c'est-à-dire que sont négligés le cisaillement d'épaisseur de direction Y et le cisaillement de surface du plan XZ). Les coefficients non-linéaires sont donc du 4^e ordre [15,16] dans les équations (22,25) car nous rappelons que les coefficients du 3^e ordre sont nuls.

Dans ces conditions, les équations fondamentales s'écrivent comme suit :

$$\begin{aligned} T_6 = & c_{66}^E S_6 + \frac{1}{6} c_{6666} S_6^3 - e_{26} E_2 - \frac{1}{6} e_{2226} E_2^3 \\ & - \frac{1}{2} e_{2266} E_2^2 S_6 - \frac{1}{2} e_{2666} S_6^2 E_2 + r_{66} \frac{\partial S_6}{\partial t} + \frac{1}{2} r_{6666} S_6^2 \frac{\partial S_6}{\partial t} \end{aligned}$$

$$S_6 = \frac{\partial u}{\partial y}$$

$$D_2 = e_{26} S_6 + \frac{1}{2} e_{2226} E_2^2 S_6 + \frac{1}{2} e_{2666} S_6^3 + \epsilon_{2222} E_2^3 \quad (1-59)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial T_6}{\partial y}$$

$$I = \Omega \frac{\partial D_2}{\partial t}$$

$$\frac{\partial D_2}{\partial y} = 0$$

Dans cette partie, nous ne détaillerons pas le calcul des solutions de ces équations. Nous donnerons seulement la courbe qui représente le courant passant dans le résonateur en fonction de l'écart relatif de la fréquence par rapport à la fréquence de résonance (fig.1.16).

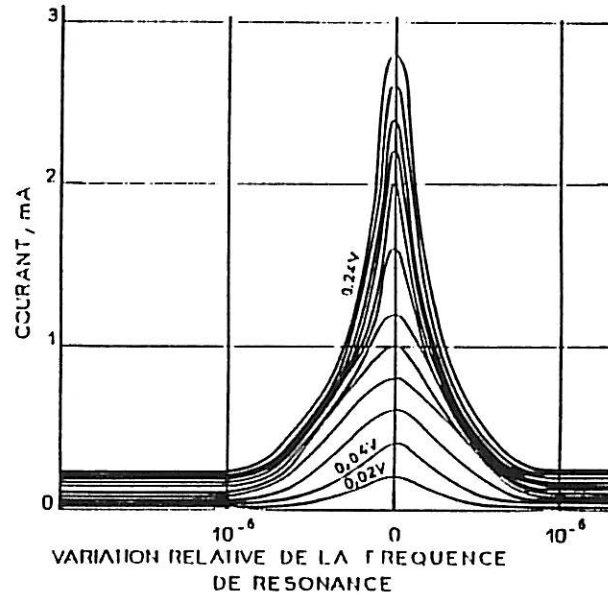


Fig1.16 : Variation du courant en fonction de l'écart relatif de la fréquence de résonance ($\delta = \frac{(fr-f)}{fr}$) en régime linéaire.
 fr : fréquence de résonance et f : fréquence.

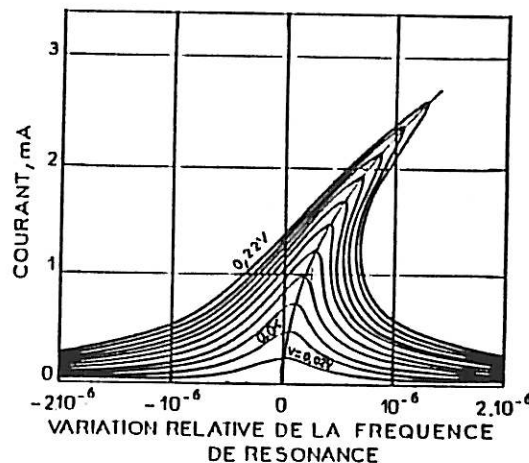


Fig1.17 : Variation du courant en fonction de l'écart relatif en régime non linéaire.

Si f est la fréquence de résonance du système tenant compte de la non-linéarité et f_0 est la fréquence de résonance dans le cas linéaire, leur écart relatif peut être caractérisé par δ tel que :

$$\delta = \frac{f - f_0}{f_0} \quad (1-60)$$

A titre de comparaison, nous donnons aussi la courbe $I = f(\delta)$ dans le cas linéaire (fig. 1.17). Nous pouvons remarquer que dans le cas linéaire la fréquence de résonance reste la même ($\delta = 0$) quelle que soit la valeur de la différence de potentiel imposé aux bornes de notre résonateur. Par contre, dans le cas non-linéaire, cette fréquence de résonance augmente au fur et à mesure que cette même différence de potentiel augmente.

1.7. QUARTZ EN CONTACT AVEC UN MILIEU VISCOELASTIQUE :

Dans la suite de notre travail, nous serons amenés à considérer la lame de quartz en contact avec un liquide. Nous étudierons d'abord l'amortissement apporté par une couche d'un milieu viscoélastique d'épaisseur finie dans le cadre d'un modèle de résonateur composite. Si η_l représente la viscosité du milieu et μ_l son module de cisaillement, l'effort exercé sur ce milieu s'écrit de la manière suivante :

$$T_l(y,t) = \mu_l \frac{\partial u_l(y,t)}{\partial y} + \eta_l \frac{\partial^2 u_l(y,t)}{\partial y \partial t} \quad (1-61)$$

où $u_l(y,t)$ représente le déplacement de la couche viscoélastique en y à l'instant t .

D'autre part, la relation de la conservation de la masse dans le milieu s'écrit comme suit, en négligeant les forces en volume (en particulier la pesanteur) :

$$\rho_l \frac{\partial^2 u_l(y,t)}{\partial t^2} = \frac{\partial T_l}{\partial y} \quad (1-62)$$

$$\text{d'où } \rho_l \frac{\partial^2 u_l(y,t)}{\partial t^2} = \mu_l \frac{\partial^2 u_l(y,t)}{\partial y^2} + \eta_l \frac{\partial^3 u_l(y,t)}{\partial y^2 \partial t}$$

où ρ_l est la masse volumique du milieu.

La solution de cette équation, comme nous l'avons montré en (1-39), est de la forme :

$$u_l(y,t) = A e^{-(jk_2 + \alpha_2)y} + B e^{(jk_2 + \alpha_2)y} \quad (1-63)$$

$$k_2 = \frac{\omega}{v_2 \sqrt{2}} \frac{[\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_l}{\mu_l})^2} + 1]^{1/2}}{\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_l}{\mu_l})^2}} \quad (1-64)$$

$$\alpha_2 = \frac{\omega}{v_2 \sqrt{2}} \frac{[\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_l}{\mu_l})^2} - 1]^{1/2}}{\sqrt{1 + (\frac{\omega \eta_l}{\mu_l})^2}}$$

où $v_2 = \sqrt{\frac{\mu_l}{\rho_l}}$ est la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans le milieu considéré.

Les conditions aux limites sont les suivantes (fig.1.18):

- en $y = 0$, la surface de la lame de quartz est libre donc l'effort est nul, c'est-à-dire $T_0 = 0$.
- à l'interface entre le quartz et le milieu, le déplacement du quartz u_Q est égal au déplacement de liquide u_l par continuité.
- si ϵ représente l'épaisseur du milieu liquide viscoélastique en $y = \epsilon + e$, la surface de ce milieu est libre d'où $T(\epsilon + \epsilon) = 0$

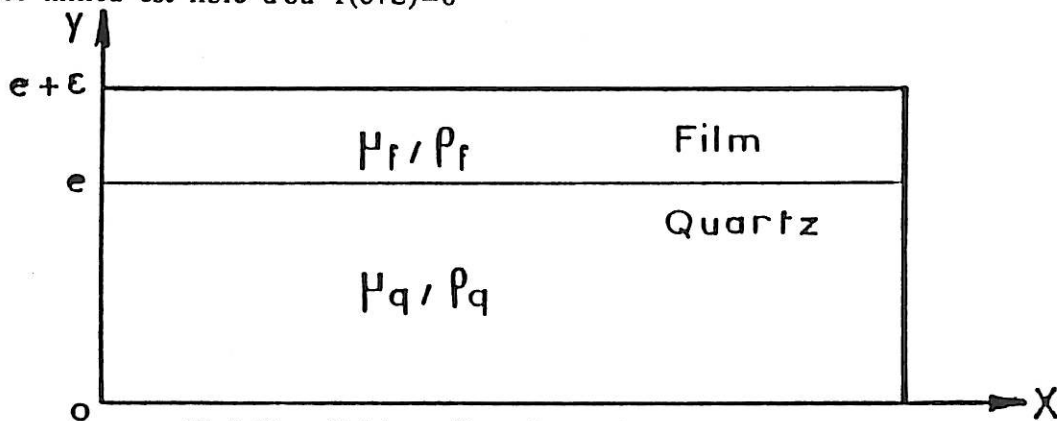


Fig1.18 : Schéma d'une lame de quartz en contact avec un film de densité caractéristique ρ_f et de module de cisaillement μ_f

La solution des différentes équations est de la forme :

$$u_Q = [A_1 e^{-(\alpha_1 + jk_1)y} + B_1 e^{(\alpha_1 + jk_1)y}] e^{j\omega t} \quad (1-65)$$

pour le quartz nous notons encore $c_{66}^D = \mu_1$, $r_{66} = \eta_1$

$$\text{et } u_l = [A_2 e^{-(\alpha_2 + jk_2)y} + B_2 e^{(\alpha_2 + jk_2)y}] e^{j\omega t} \quad (1-65 \text{ bis})$$

pour le liquide.

Si nous appliquons la première condition aux limites en $y = 0$ où $T_6 = 0$, nous avons :

$$-A + B = \frac{e_{26} D}{c_{66}^D \epsilon_{22} (1 + j(\frac{\eta_l}{\mu_l} \omega) (\alpha_1 + jk_1))} \quad (1-66)$$

En tenant compte de la valeur des constantes pour le quartz :

$$e_{26} = 0,133 \text{ cm}^{-2} \quad \epsilon_{22} = 4,41 \quad c_{66}^D = 6,22 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$$

$$\rho_Q = 2649 \text{ kg.m}^{-3} \quad r_{66} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ N.m}^{-2}$$

on voit que le coefficient $\frac{e_{26} D}{c_{66}^D \epsilon_{22}}$ est de l'ordre de 10^{-13} , ce qui nous permet de considérer qu'au sein du quartz $-A+B = 0$.

L'équation de propagation dans le quartz devient alors :

$$u_Q = 2A \text{ ch } (\alpha_1 + jk_1)y \quad (1-67)$$

L'équation de propagation dans le milieu tenant compte des autres conditions aux limites s'écrit comme suit :

$$u_l = \frac{2A \text{ ch } (\alpha_1 + jk_1)e}{1 + e^{-2(\alpha_2 + jk_2)e}} [e^{-(\alpha_2 + jk_2)(y-e)} - e^{-2(\alpha_2 + jk_2)e} e^{(\alpha_2 + jk_2)(y-e)}] \quad (1-68)$$

A l'équilibre, à l'interface les forces exercées par le liquide viscoélastique sur la lame de quartz sont égales à celles exercées sur le milieu viscoélastique par le quartz. Ceci se traduit par la relation :

$$T_I(e) = T_Q(e)$$

Nous avons donc :

$$\frac{(\mu_1 + j\eta_1\omega)(\alpha_1 + jk_1)}{\text{ch}(\alpha_1 + jk_1)e} (\text{sh}(\alpha_1 + jk_1)e - \frac{e_{26} D}{\epsilon_{22}(\mu_1 + j\eta_1\omega)(\alpha_1 + jk_1)}) =$$

$$= (\mu_2 + j\eta_2\omega)(\alpha_2 + jk_2) \text{th}(\alpha_2 + jk_2)\epsilon \quad (1-69)$$

Comme le terme $\frac{e_{26} D}{\epsilon_{22}(\mu_1 + j\eta_1\omega)(\alpha_1 + jk_1)}$ est négligeable devant les autres termes, la relation (1-69) s'écrit :

$$(\mu_1 + j\eta_1\omega)(\alpha_1 + jk_1) \text{th}(\alpha_1 + jk_1)e = (\mu_2 + j\eta_2\omega)(\alpha_2 + jk_2) \text{th}(\alpha_2 + jk_2)\epsilon \quad (1-70)$$

Discussion :

(a) Si nous négligeons l'amortissement dans le quartz, nous avons :

$$\alpha_1 = \eta_1 = 0 \quad k_1 = \frac{\omega}{v_1} \quad \text{et} \quad v_1^2 = \frac{c_{66} D}{\rho}$$

et l'équation (1-70) se réduit à :

$$-\omega \sqrt{\rho Q c_{66} D} \text{tg} \frac{\omega e}{v_1} = \frac{(\alpha_2 \mu_2 - \omega k_2 \eta_2) (1 - e^{-4\alpha_2 \epsilon})}{1 + e^{-4\alpha_2 \epsilon} + 2e^{-2k_2 \epsilon} \cos 2k_2 \epsilon} +$$

$$+ \frac{(k_2 \mu_2 + \omega \alpha_2 \eta_2) 2e^{-2\alpha_2 \epsilon} \sin 2k_2 \epsilon}{1 + e^{-4k_2 \epsilon} + 2e^{-2k_2 \epsilon} \cos 2k_2 \epsilon} \quad (1-71)$$

qui est l'expression de la condition de résonance trouvée par K.K. Kanazawa [17].

(b) Si le milieu en contact avec la lame du quartz est supposé purement élastique, l'expression (1-71) devient :

$$-\omega \sqrt{\rho Q \mu_1} \text{tg} \frac{\omega e}{v_1} = \omega \sqrt{\rho l \mu_2} \text{tg} \frac{\omega \epsilon}{v_2}$$

d'où :

$$-\frac{\operatorname{tg} \omega \varepsilon \sqrt{\frac{\rho_l}{\mu_2}}}{\operatorname{tg} \omega e \sqrt{\frac{\rho_Q}{\mu_1}}} = \frac{\sqrt{\rho_Q \mu_1}}{\sqrt{\rho_l \mu_2}} = \frac{Z_1}{Z_2} = Z \quad (1-72)$$

où Z est le rapport des impédances acoustiques des deux milieux. La relation (1-72) est la même que celle trouvée par L.S. Lu et O. Lewis [18].

(c) Si le milieu en contact avec la lame de quartz est supposé totalement rigide, alors $\mu_2 \rightarrow \infty$ ce qui entraîne $Z \rightarrow 0$. L'expression (1-72) devient :

$$\frac{\operatorname{tg} \frac{\omega \varepsilon \rho_l Z}{\sqrt{\rho_Q \mu_1}}}{Z} = -\operatorname{tg} \omega e \sqrt{\frac{\rho_Q}{\mu_1}}$$

sachant que $\frac{1}{\sqrt{\rho_l \mu_2}} = \frac{Z}{\sqrt{\rho_Q \mu_1}}$

$$Z \rightarrow 0$$

$$\frac{\omega \varepsilon \rho_l}{\sqrt{\rho_Q \mu_1}} Z = -\operatorname{tg} \omega e \sqrt{\frac{\rho_Q}{\mu_1}} \quad (1-73)$$

qui est la même expression que celle trouvée par K.K. Kanazawa.

(d) Si le milieu est totalement visqueux. En faisant $\mu_2 = 0$ dans (1-71), nous obtenons :

$$\alpha_2 = k_2 = \sqrt{\frac{\rho_l}{2\eta_2\omega}}$$

L'équation (1-71) s'écrit donc :

$$-\omega \sqrt{\rho_Q c_{66}^D} \operatorname{tg} \frac{\omega e}{v_1} = \sqrt{\frac{\omega \eta_2 \rho_l}{2}} \cdot \frac{1 - e^{-4\alpha \varepsilon} + 2e^{-2k_2 \varepsilon} \sin 2k_2 \varepsilon}{1 + e^{-4k_2 \varepsilon} + 2e^{-2k_2 \varepsilon} \cos 2k_2 \varepsilon} \quad (1-74)$$

(e) Si le milieu est totalement visqueux et d'épaisseur E très grande, l'expression (1-74) devient :

$$-\omega \sqrt{\rho_Q c_{66}^D} \operatorname{tg} \frac{\omega e}{v_1} = \sqrt{\frac{\omega \eta 2 \rho l}{2}} \quad (1-75)$$

Les relations (1-74) et (1-75) sont les mêmes que celles trouvées par K.K. Kanazawa [17].

K.K. Kanazawa a vérifié expérimentalement la validité de ses calculs. Cependant, quand l'épaisseur du milieu viscoélastique devient infinie, le profil des ondes devient mal défini ; pour l'eau par exemple, l'amortissement $\left(\frac{1}{\alpha_2}\right)$ est de l'ordre de $2400\text{\AA}$ et la longueur d'onde est de l'ordre de $5000\text{\AA}$. Il est donc très difficile de reconnaître la nature de l'onde acoustique.

Remarque :

Cette discussion nous montre que la fréquence de résonance ω varie avec la nature du milieu en contact avec la lame du quartz.

Conclusion :

Ce rappel sur les propriétés essentielles des lames de quartz nous permet de justifier le choix du type de résonateur que nous utiliserons dans la suite de ce travail (coupe Y-AT en mode de vibration de cisaillement d'épaisseur). En effet, cette coupe assure :

- i) une très grande stabilité en fonction de la température ;
- ii) un très grand coefficient de qualité même à très haute température.

Ceci assure une grande stabilité en fréquence, ce qui est indispensable pour nos expériences. D'autre part, afin d'éviter les effets non-linéaires, le quartz sera utilisé de telle façon que le courant qui le traverse reste très faible. Les calculs que nous avons effectués tiennent compte de l'amortissement, ce qui nous permet d'envisager une étude des milieux viscoélastiques de nature électrochimique au voisinage du quartz.

1.8. UTILISATION DES QUARTZ POUR LES MESURES DE MASSE

La découverte de l'effet piézo-électrique par Pierre Curie [19] en 1880 est restée une curiosité scientifique jusqu'en 1910 où Vorgt a présenté une étude théorique du phénomène [20].

Les premières utilisations de l'effet piézo-électrique ont eu lieu durant la première guerre mondiale (1917) par Paul Langevin et A.M. Nicholson pour la production et la détection d'ondes ultrasonores sous-marines à l'aide de plaques de quartz [21]. En 1918, A.M. Nicholson utilise le quartz pour la première fois comme un circuit électrique (résonateur). L'étude approfondie de ces résonateurs est alors entreprise par W.C. Cady qui a montré l'intérêt considérable qu'ils présentaient pour le contrôle des fréquences. Le premier résonateur de W.C. Cady a été conçu en 1919 et a été publié par la revue "Americ, Physical Society" en 1921.

Depuis, l'utilisation des résonateurs à quartz a connu un grand développement dans les télécommunications, la métrologie, l'horlogerie et dans beaucoup d'autres domaines qui exigent une grande précision de fréquence, comme par exemple la mesure de la masse à l'aide de la microbalance à quartz.

1.8.1. Microbalance à quartz :

Si nous remplaçons ω par $\omega_0 + \Delta\omega$ dans l'expression (1-73) (milieu en contact élastique et rigide) et sachant que $\omega_0 = 2\pi f_0$, où f_0 est la fréquence de résonance du quartz libre, c'est-à-dire $\omega_0 = \frac{\pi v_1}{e}$. Nous pouvons écrire :

$$\operatorname{tg} \frac{\omega e}{v_1} = \operatorname{tg} (\omega_0 + \Delta\omega) \frac{e}{v_1} = \operatorname{tg} \pi \frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \operatorname{tg} \pi \frac{\Delta f}{f_0}$$

soit :

$$\operatorname{tg} \pi \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{-2\pi f \rho_l \epsilon}{\sqrt{\rho_Q \mu_1}} \quad (1-76)$$

Nous obtenons ainsi une relation entre la variation de fréquence de résonance $\frac{\Delta f}{f_0}$ et la quantité $\rho_l \epsilon$ qui est la masse par unité de surface du milieu en contact avec le quartz.

La relation (1-76) conduit à envisager une technique, la microbalance à quartz, permettant de mesurer la variation de la masse déposée sur une des faces de la lame de quartz à partir de la variation de la fréquence de résonance du quartz.

La première justification théorique de cette technique a été proposée par Rayleigh en 1945.

1.8.2. Etude théorique pour les faibles masses :

Pour expliquer le changement de la fréquence de résonance lié à la masse des électrodes portées par la lame du quartz, deux hypothèses ont été avancées. La première par Lord Rayleigh qui a lié ce phénomène à la perturbation de l'inertie mécanique du système [22], due au dépôt d'un film sur une des électrodes ; la deuxième par M. Onoe qui a lié le phénomène au changement des propriétés élastiques du film métallique utilisé comme électrode de la lame de quartz [23]. Cette dernière a été contestée par Sauerbrey [24] qui a montré que pour des films fins la fréquence de résonance est seulement influencée par la masse du film et non par ses propriétés élastiques. En effet, les forces de cisaillement étant négligeables à la surface d'un résonateur, on peut le considérer comme presque sans contrainte ($T_6 \approx 0$). Ceci peut être exprimé par la relation donnée par Sauerbrey :

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{2f_0 \Delta m}{\Omega \rho_Q v_Q} = \frac{2f_0 \rho_l \varepsilon}{\sqrt{\rho_Q c_{66}^D}} \quad (1-77)$$

où f_0 , ε , ρ , Δf , Δm sont respectivement la fréquence de résonance initiale, l'épaisseur du film, la densité spécifique du film et la variation de fréquence due à la variation de la masse de l'électrode Δm répartie sur la surface de la lame de quartz.

Sauerbrey fut le premier à appeler cette technique sous le nom de microbalance à quartz. La question qui peut se poser est de savoir si cette proportionnalité reste valable quelle que soit la masse de l'électrode. Stockbridge a démontré qu'elle n'est vérifiée que pour des masses faibles par rapport à la masse de la lame de quartz : $\frac{\rho_l \varepsilon}{\rho_Q e} < 2\%$ [25]. Dans le but de généraliser ces relations, la théorie des perturbations de Rayleigh [22] a été employée. L'hypothèse de base est que le plan nodal de cisaillement d'épaisseur du système va être modifié à cause de l'épaisseur du film, la longueur d'onde devient donc $\lambda + \Delta\lambda$ au lieu de λ , ce qui

introduit une perturbation de l'énergie potentielle, donc une perturbation de l'énergie mécanique du système. Ceci lui a permis d'utiliser l'expression de Rayleigh [22] pour une perturbation de vibration mécanique d'un système unidimensionnel. Cette perturbation est due à une distribution uniforme de la masse du film sur la surface de l'électrode. Si f représente la fréquence de résonance de la lame de quartz couplée au film et f_0 sa fréquence de résonance sans le film, nous avons :

$$f^2 = f_0^2 \left[1 - 2\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right) + 3\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right)^2 + \dots \right] \quad (1-78)$$

$$f^2 - f_0^2 = -2f_0^2 \left[\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right)^2 \right]$$

Si le développement est arrêté au second ordre, nous obtenons :

$$\frac{f^2 - f_0^2}{2f_0^2} = -\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right) + \frac{3}{2}\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right)^2 \quad (1-79)$$

soit :

$$\frac{f^2 - f_0^2}{2f_0^2} = \frac{f - f_0}{f} = -\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right) \left(1 - \frac{3}{2}\left(\frac{\rho l \epsilon}{\rho_Q e}\right)^2\right)$$

En tenant compte que : $e = \frac{\lambda}{2} = \frac{\rho_Q}{2f_0} = \frac{1}{2f_0} \sqrt{\frac{c_{66}^D}{\rho}}$

et en posant $f - f_0 = \Delta f$, la relation (1-77) devient :

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{2f_0 \rho l \epsilon}{\sqrt{c_{66}^D} \rho_Q} \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{2f_0 \rho l \epsilon}{\sqrt{c_{66}^D} \rho_Q} \right)^2 \right] \quad (1-80)$$

La relation donnée par Sauerbrey est retrouvée à un terme correctif près : $\frac{3}{2} \left(\frac{2f_0 \rho l \epsilon}{\sqrt{c_{66}^D} \rho_Q} \right)^2$. Ce terme a permis à Stockbridge d'expliquer l'écart entre

l'expérience et la théorie. Cependant, sur le plan pratique, le film déposé sur la lame de quartz n'est jamais uniforme, ce qui rend le modèle de Stockbridge difficile à appliquer. Behrmdt et Love [25,26] ont proposé un modèle à partir d'une approche

différente. Ils ont considéré que les variations de la masse d_m et de la fréquence df sont infinitésimales. On peut donc écrire à partir de la relation (1-75) :

$$\frac{df}{f} = \frac{2f}{\Omega \sqrt{c_{66}^D \rho_Q}} dm \quad (1-81)$$

$$\text{d'où } \frac{df}{f^2} = - \frac{2}{\Omega \sqrt{c_{66}^D \rho_Q}} dm$$

Quand la masse déposée devient importante, c'est-à-dire lorsque le rapport $\frac{\rho_l \epsilon}{\rho_Q e}$ est de l'ordre de 15%, une intégration en fonction de la fréquence est effectuée et la relation (1-81) devient donc :

$$m_f = \int_{f_0}^f \Omega \sqrt{c_{66}^D \rho_Q} \frac{df}{f^2}$$

sachant que m_f est la masse du film, d'où :

$$m_f = \Omega \sqrt{c_{66}^D \rho_Q} \left[\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right] \quad (1-82)$$

Dans la relation (1-82), la masse du film est une fonction de la différence entre l'inverse des fréquences f et f_0 , autrement dit la masse déposée est proportionnelle à la différence entre les périodes $T = \frac{1}{f}$ et $T_0 = \frac{1}{f_0}$, d'où :

$$m_f = \Omega \sqrt{c_{66}^D \rho_Q} [T - T_0] \quad (1-83)$$

Ceci a été confirmé par l'expérience réalisée par Behrendt et Denson [27,28]. Cette extension à des masses plus importantes est intéressante car elle permet de donner une description quantitative de la variation de la fréquence en fonction de la variation de la masse du film déposé, sans connaître les propriétés élastiques du film.

Les autres modèles tiennent tous compte des propriétés élastiques du film. Le premier a été proposé par Miller et Bolef [29,30] qui ont tenu compte de l'amortissement mécanique développé par Stockbridge, ainsi que de la modification des composantes acoustiques de la lame du quartz, ce qui peut se résumer comme suit :

En faisant une analogie avec l'optique, ils ont donc considéré que :

- (a) Une onde acoustique u incidente engendre une onde réfléchie avec un coefficient de réflexion r et une onde réfractée.
- (b) Il n'y a pas de perte d'énergie au niveau du contact film-quartz.
- (c) L'amortissement est total en dehors de la lame, c'est-à-dire que la réflexion est totale aux bords de la lame (fig.1.19).
- (d) Le contact entre le film et le quartz est parfait, de telle manière que l'onde réfractée se transmet dans le film avec un coefficient de transmission t .

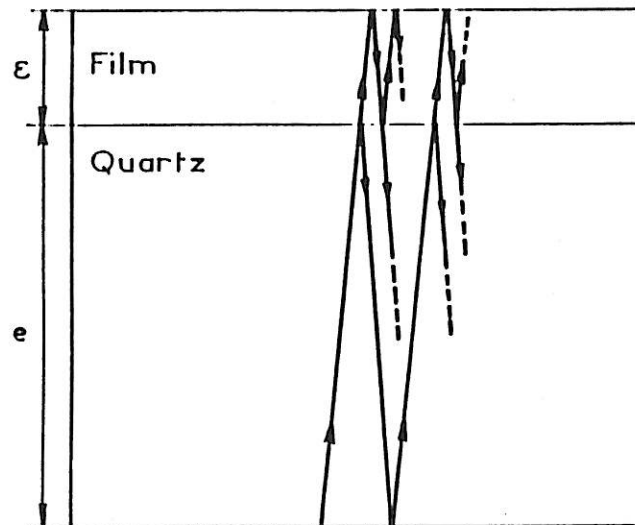


Fig1.19 :Réflexion et réfraction d'une onde ultrasonore à l'interface film-quartz.

Une onde acoustique se propage dans une lame du quartz sous la forme :

$$u_i = e^{-\alpha_1 y} \cos(\omega t - k_1 y)$$

où α_1 est l'amortissement dans le quartz par unité de longueur et $k_1 = \frac{\omega}{v_1}$, la constante d'onde. Ces auteurs ont choisi la représentation conventionnelle :

$$u_t = \text{Re} [e^{j\omega t} e^{-(jk_1 + \alpha_1)y}] \quad (1-84)$$

La partie transmise de cette onde aura alors la même forme :

$$u_t = R_e [e^{j\omega t} e^{-(jk_2\alpha_2)y}] [T e^{2-(jk_1+\alpha_1)y}] \quad (1-85)$$

où α_2, k_2 , sont l'amortissement et la constante d'onde dans le film.

$$u_r = R_e [r e^{-2j\omega t} e^{-2(jk_1+\alpha_1)y}]$$

Par continuité de la vitesse, on peut déterminer la relation à l'interface ; et en tenant compte de toutes les ondes réfléchies et réfractées, on peut écrire l'expression de la vitesse sous la forme suivante [29] :

$$V = R_e \left[\frac{(e^{j\omega t} e^{(jk_1+\alpha_1)e}) (e^{(jk_2\alpha_2)\epsilon} + r)}{(e^{(jk_1+\alpha_1)e} - r) (\exp(\alpha_2+jk_2)\epsilon + r) - T^2} \right] \quad (1-86)$$

Quand on néglige l'atténuation due aux deux milieux, c'est-à-dire $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ et à la résonance, la vitesse devient alors infinie, ce qui nous donne la relation suivante :

$$(1 - r^2) \sin 2k_1 e \sin 2k_2 \epsilon + 2r [\cos 2k_2 \epsilon - \cos 2k_1 e] + (1 + r^2) [1 - \cos 2k_1 e \cos 2k_2 \epsilon] = 0 \quad (1-87)$$

où :

$$k_1 = \frac{2\pi f}{v_1} \quad k_2 = \frac{2\pi f}{v_2} \quad e = \frac{\lambda}{2}$$

Miller et Bolef ont également traité le cas des faibles masses en effectuant un développement des fonctions trigonométriques dans l'équation (1-84) et ont retrouvé l'équation donnée par Sauerbrey.

1.8.3. Etude théorique dans le cas de masses plus importantes :

Le modèle le plus complet qui permet de prendre en compte des masses plus importantes $\frac{\rho_l \epsilon}{\rho_Q e} > 20\%$ a été proposé par L.S. Lu et O. Lewis [31,32]. Ce modèle prend en compte d'une part la variation de fréquence due à la masse du film, et d'autre part ses propriétés élastiques. Si μ_f représente le module de cisaillement du film, le système quartz/film peut être traité comme un résonateur acoustique

composite. Les coefficients de réflexion r et de transmission T définis par Miller et Bolef peuvent alors s'écrire en fonction des impédances acoustiques composites, Z_Q pour le quartz et Z_f pour le film, de la manière suivante :

$$r = \frac{Z_Q - Z_f}{Z_Q + Z_f} \quad \text{et} \quad T = \frac{\sqrt{2 Z_Q Z_f}}{Z_Q + Z_f}$$

avec à la résonance :

$$Z_Q = \sqrt{c_{66}^D \rho_Q} \quad \text{et} \quad Z_f = \sqrt{\rho_l \mu_l}$$

Si les coefficients de réflexion et de transmission sont remplacés par leurs valeurs dans la relation (1-84), on obtient :

$$-Z_Q \operatorname{tg} k_1 e = Z_f \operatorname{tg} k_2 \varepsilon \quad (1-88)$$

Sachant que : $k_1 = 2\pi f \sqrt{\frac{\rho_Q}{c_{66}^D}}$ et $k_2 = 2\pi f \sqrt{\frac{\rho_l}{\mu_l}}$

et en tenant compte du fait que : $\operatorname{tg} 2\pi f \sqrt{\frac{\rho_Q}{c_{66}^D}} = \operatorname{tg} 2\pi \sqrt{\frac{\rho_Q}{c_{66}^D}} (f_0 - f)$

il vient :

$$\operatorname{tg} 2\pi e \sqrt{\frac{\rho_Q}{c_{66}^D}} (f_0 - f) = \frac{Z_f}{Z_Q} \operatorname{tg} 2\pi f \frac{\rho_l \varepsilon}{Z_f} f \quad (1-89)$$

Cette équation est la même que celle obtenue dans le cas d'un milieu purement élastique (eq(1-72)).

A partir de l'équation (1-89), la masse par unité de surface du film peut être obtenue.

Si l'on pose : $\frac{Z_f}{Z_Q} = Z$, $\sqrt{\frac{\rho_Q}{c_{66}^D}} = v_1$ et $F = \frac{f_0 - f}{v_1}$

on obtient :

$$\operatorname{tg} 2\pi e F = \frac{1}{Z} \operatorname{tg} 2\pi f \frac{\rho_l \epsilon}{\rho_Q v_1} Z \quad (1-90)$$

d'où :

$$\rho_f \epsilon = \frac{\rho_Q v_1}{2\pi f Z} \operatorname{tg}^{-1} \left(\operatorname{tg} \frac{2\pi e}{v_1} (f_0 - f) \right) \quad (1-91)$$

Remarquons que l'équation (1-88) fait apparaître un lien direct entre la masse du film $\rho_f \epsilon$ et la variation de la fréquence de résonance de la masse $f_0 - f$. Elle tient compte également des propriétés élastiques du film à travers Z . La figure(1.20) montre les courbes théoriques obtenues en donnant différentes valeurs à Z . Les figures(1.21et1.22) montrent la concordance entre les courbes théoriques et expérimentales obtenues [32,33] pour l'or et l'aluminium.

1.8.4. Application de la méthode :

Dans un premier temps, les expériences ont été uniquement faites dans le but de mettre au point un modèle décrivant la variation de la fréquence en fonction de la masse du film pour justifier la technique de la microbalance à quartz. Ensuite, l'utilisation de la technique s'est répandue dans des domaines où une grande précision sur la mesure de masse était indispensable. Nous allons citer quelques exemples.

1.8.4.1. Contrôle des dépôts de films obtenus par évaporation :

C'est en fait la première application directe de la microbalance à quartz. Elle a été réalisée pour la première fois par Pukler et Decoterc [33,34,35]. Cette application est confrontée à de certaines difficultés et cela pour plusieurs raisons :

- (a) effet de la température ;
- (b) contrainte mécanique due au film ;
- (c) influence de l'environnement (charges électriques, phénomène d'adsorption, réaction chimique...).

1.8.4.2. Détecteurs de forces de contrainte :

Nous allons montrer comment une lame de quartz peut servir de détecteur de contrainte. Le film déposé a une épaisseur ϵ et son tenseur de contrainte est T_f . Si F_f représente la force des contraintes par unité de longueur appliquée par le tenseur T_f , on peut écrire :

$$F_f = \int_0^{\epsilon} T_f dy \quad (1-92)$$

Si e est l'épaisseur de la lame de quartz, T_Q son tenseur de contrainte et F_Q la force de contrainte du quartz à l'interface $y = e$, on peut alors écrire :

$$F_Q = \int_0^e T_Q dy \quad (1-93)$$

En considérant que F_f est isotrope dans les deux directions x et y . A l'interface $y = e$, la force liée aux contraintes dans le quartz F_Q est égale à l'opposée de celle liée aux contraintes dans le film F_f , on peut alors écrire :

$$T_Q = - \frac{F_f}{e} \quad (1-94)$$

Afin de simplifier les calculs, on peut considérer que les forces F_f et F_Q sont isotropes. Eer Nisse [36] a pu établir une relation entre les contraintes dans le quartz et la variation de la fréquence de résonance sous la forme suivante :

$$\frac{df}{f} = K T_Q \quad (1-95)$$

avec $K = -2,75 \cdot 10^{-11}$ pour la coupe Y-AT.

A partir des deux relations (1-94) et (1-95), on peut établir :

$$\frac{df}{f} = -K \frac{F_f}{e} \quad (1-96)$$

A partir de la relation donnée par Sauerbrey, Eer Nisse a établi la relation qui lie la variation de la fréquence due à la force de contrainte et la variation de la fréquence due au dépôt du film, ce qui donne :

$$\frac{df}{df_m} = - \frac{K F_f \rho Q}{\rho l \epsilon} \quad (1-97)$$

Eer Nisse a réalisé le montage expérimental qui permet d'obtenir la quantité $\frac{df}{df_m}$ [37].

1.8.4.3. Contrôle des états de surface :

A l'aide d'une microbalance à quartz, il est possible de contrôler l'adsorption et la désorption chimique de gaz (oxygène, hydrogène, carbone, etc...) pour les électrodes de quartz. Cette technique permet un contrôle précis de l'interface solide-gaz [38,39].

1.8.4.4. Caractérisation des propriétés d'un liquide :

Soulignons que dans les applications citées précédemment, le quartz est placé dans le vide ou dans un milieu gazeux, ou encore est en contact avec un solide élastique (film métallique). Le contact avec un liquide dont la viscosité n'est pas nulle a été traité pour la première fois par Mason [40,41] qui a étudié le comportement de la viscosité et de l'élasticité de cisaillement d'un liquide à des fréquences ultrasonores engendrées par une lame de quartz.

Le modèle a été traité dans le cadre d'un résonateur composite de la manière suivante :

Si Z_Q est l'impédance acoustique de la lame de quartz et Z_L celle du liquide, le coefficient de réflexion r est défini comme :

$$r = \frac{Z_Q - Z_L}{Z_Q + Z_L} \quad (1-98)$$

sachant que $Z_L = \rho_e V$ où V est la vitesse de la propagation d'onde dans le liquide viscoélastique. Cette vitesse étant complexe, l'impédance acoustique Z_L l'est aussi. En mesurant le coefficient de réflexion r , Z_L peut être déterminée. Comme Z_L est une fonction de l'élasticité et de la viscosité, on peut également déterminer l'élasticité et la viscosité de cette façon. Cependant, le premier qui a utilisé la technique de la microbalance à quartz au contact d'un liquide dans le but de mesurer la viscosité de celui-ci est Glassford [42]. Il s'appuie sur un modèle qui fait le lien entre la viscosité et le changement de la fréquence par l'intermédiaire de la théorie des perturbations de Rayleigh [22].

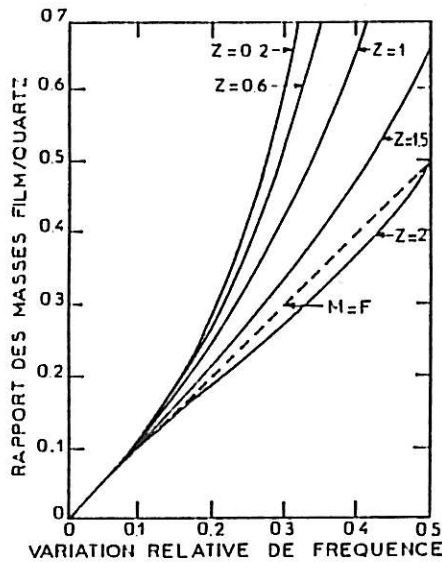


Fig1.20 : Variation du rapport M (masse du film/masse du quartz) en fonction de la variation relative de fréquence F (fréquence de résonance de la lame+film/fréquence de résonance de la lame) pour plusieurs valeurs de Z (rapport des impédances acoustiques film/quartz)

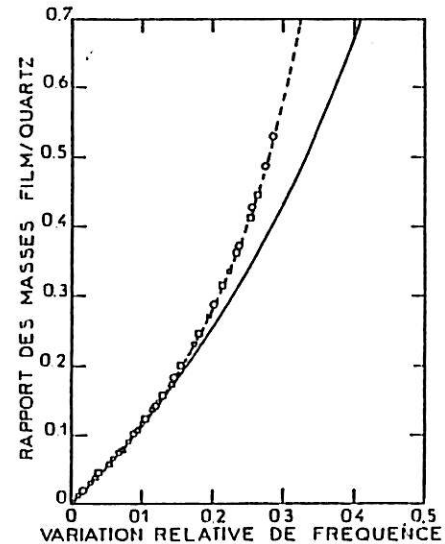


Fig1.21 : Comparaison de la courbe expérimentale (--) et la courbe théorique (—) pour l'Or en choisissant des lames de quartz qui ont des fréquences de résonance différentes ($\square f = 4\text{MHz}$, $\Delta f = 4.5\text{MHz}$, $\diamond f = 5\text{MHz}$, $\square f = 6\text{MHz}$)

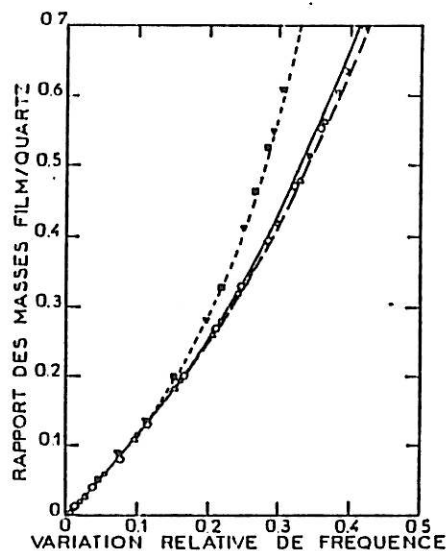


Fig1.22: Comparaison des courbes théorique (--) et expérimentale (—) obtenues dans le cas du cuivre ($\blacksquare, \blacktriangle$) et dans le cas de l'aluminium ($\circ, \diamond, \triangle$).

1.8.4.5. Applications en électrochimie :

T. Nomura a utilisé pour la première fois la technique de la microbalance à quartz dans une solution électrolytique pour déterminer les différentes concentrations d'ions métalliques [43,46]. La précision de la technique est de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ à $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$. T. Nomura a constaté que la conductivité du liquide influe sur la variation de la fréquence de résonance. Il a établi une relation empirique qui lie la variation de la fréquence en fonction de la conductivité électrique κ et de la densité spécifique du liquide d . Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta f = 2,87 \times 10^3 \kappa^{0,611} - 8,69 \times 10^3 (d - 1)^{1,02}$$

Presque simultanément, K.K. Kanazawa [47,59] et S. Bruckenstein [50,53] ont utilisé la microbalance à quartz pour étudier la cinétique électrochimique. Les travaux de S. Bruckenstein ont montré que, même en contact avec un liquide, la variation de fréquence de résonance prévue en fonction de la variation de la masse reste valable malgré l'amortissement apporté par l'électrolyte et que la technique de la microbalance à quartz garde une très bonne précision (de l'ordre de $10^{-9} \text{g.Hz}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) [50,53]. Dans un premier temps, S. Bruckenstein a vérifié cette propriété en faisant une électrogravimétrie dans le cas de l'or en milieu H_2SO_4 . Il a mesuré le changement de masse qui se produit au cours du voltamogramme de l'or (une des électrodes de la lame de quartz). Il a interprété cette variation de la masse dans ce cas par l'adsorption de l'oxygène, c'est-à-dire par la formation des différents oxydes d'or. Connaissant la masse, il a pu déterminer le nombre d'atomes d'oxygène adsorbés, donc la nature de l'oxyde formé. Dans le cas où un pic d'oxydation se manifeste sans aucun changement de masse, S. Bruckenstein a supposé qu'il se produit un réarrangement à l'intérieur de la double couche. K.K. Kanazawa [54] a mis en cause la rugosité de la surface active. Il a montré que dans le cas où la surface de l'or est rugueuse, il y a 20% de la masse trouvée par S. Bruckenstein qui sont dus au liquide piégé dans les défauts. Heusler a appliqué la technique de microbalance à quartz dans le but de contrôler le changement de la masse au cours de l'oxydation du manganèse II en manganèse IV à l'aide d'une électrode tournante, l'une des électrodes du quartz étant chargée au départ par un film de dioxyde de manganèse. Heusler a remarqué que la masse indiquée par la technique de microbalance à quartz ne correspond pas à la variation de la fréquence de résonance due aux variations de la composante tangentielle du tenseur de contrainte et de la composante normale de la pression exercée par le

liquide sur le quartz à l'interface, au cours de la rotation de l'électrode (le quartz). R. Heusler a proposé un modèle qui tient compte de ces différentes variations de la fréquence (masse, composante tangentielle du tenseur de la contrainte et composante normale de la pression) [55,56]. M. Laatikainen et M. Lindström ont appliqué la méthode de la microbalance à quartz pour mesurer l'adsorption dans les membranes polymériques [57]. L'idée est basée sur le fait que l'adsorption à l'interface (liquide ou gaz) (film polymère ou membrane) est gouvernée par la diffusion du gaz (ou du liquide) dans le film (ou la membrane).

Si c_i est la concentration molaire de l'espèce i dans le liquide ou le gaz, la vitesse $\frac{\partial c_i}{\partial t}$ de diffusion de cette espèce i dans la membrane ou le film peut s'écrire :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D_p \frac{\partial c_i}{\partial z}) \quad (1-99)$$

où D_p est le coefficient de diffusion.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- Si l est l'épaisseur de la couche de diffusion :

$c_i (0 < z < l \quad t = 0) = c^0$ concentration initiale.

$c_i (z = l \quad t > 0) = c^*$ la concentration reste constante
durant l'adsorption.

$$\frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad \text{les espèces } i \text{ ne peuvent pas sortir} \quad (1-100)$$

de la membrane.

La solution de ce type d'équation est donnée par J. Crank [58] :

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = 2 \left(\frac{D_p t}{l^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{n l}{\sqrt{D_p t}} \right) \right] \quad (1-101)$$

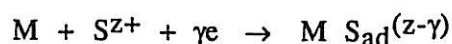
où Δm_t et Δm_∞ représentent respectivement les masses du film à l'instant t et à l'équilibre.

Pour de faibles concentrations, on a :

$$\frac{\Delta m_t}{\Delta m_\infty} = 2 \left(\frac{D_p t}{l^2} \right)^{1/2} \quad (1-102)$$

A l'aide de l'équation (1-102) et de celle déterminée par le modèle de Sauerbrey, M. Laatikainen et coll. obtiennent une relation entre la variation de la fréquence de résonance et la diffusion dans la membrane.

La méthode de la microbalance à quartz peut également servir à contrôler les dépôts métalliques effectués à potentiel fixe. Ce sujet a été traité par M.R. Deakin et O. Melroy [59,60]. Sur une des électrodes du quartz et à un certain potentiel, l'électrodéposition in-situ d'un ion métallique S_i^{+Z} (exemples : Pb, Bi, Cu, Cd, Br, I,...) se fait selon la réaction suivante :



où M est l'électrode.

Plusieurs méthodes permettent de calculer le nombre d'électrons échangés, mais la microbalance à quartz donne un accès direct à la masse adsorbée. A partir du modèle de Sauerbrey, il est possible de déterminer la masse mise en jeu au cours d'un voltamogramme courant-tension, en comparant un enregistrement de la variation de fréquence en fonction du potentiel en même temps que le voltamogramme. Ceci permet d'avoir la variation instantanée de la charge qui est une fonction du taux de recouvrement θ de la surface de l'électrode.

La valence est alors donnée par la relation :

$$\gamma = \frac{1}{F} \left. \frac{\partial q}{\partial \theta} \right|_E \quad (1-103)$$

Cette technique a permis à J.R. Reynolds et al. de contrôler le transport de charge au cours d'un self-dopage entre deux polymères et de conclure que :

- la mobilité de charge durant le self-dopage varie avec le temps comme :
 t^α avec $0,2 < \alpha < 0,9$
- et que la mobilité des ions est sensible à la taille des cations.

Cette technique a été également utilisée dans des études de corrosion. H.E. Hager et al. [62] l'ont utilisée pour évaluer in-situ le courant et la masse mis en jeu pendant les réactions de dissolution et de formation des films d'oxyde de fer. Ils ont utilisé une lame de quartz coupe Y-AT munie de ses électrodes d'or et placée entre deux plaques de fer dans un milieu également acide (2,4N $FeSO_4$ + quelques gouttes

de H_2SO_4 , de telle manière que $\text{pH}=3$). Lors d'un balayage de potentiel, ils ont enregistré la variation de la fréquence de résonance et du courant en fonction du potentiel. A l'aide d'un modèle mis au point à partir de la relation de Sauerbrey, du courant cinétique des réactions et de la loi de Faraday, H.E. Hager et al. ont établi une relation entre la variation de la fréquence de résonance de la lame de quartz et la masse de l'espèce formée, ce qui permet de l'identifier.

Conclusion :

L'analyse bibliographique précédente portant sur les diverses applications montre que cette technique permet d'analyser les différents processus qui peuvent se dérouler à l'interface métal-électrolyte : transfert de charge, transport de matière par diffusion ou par migration, adsorption. Nous nous proposons dans la suite de ce travail d'extrapoler cette technique, utilisée jusqu'ici en cinétique électrochimique en régime stationnaire et quasi-stationnaire, à une étude du comportement transitoire de l'interface métal-électrolyte. L'électrogravimétrie en régime alternatif que nous proposons emprunte la même démarche qui a permis d'étendre les techniques électriques des techniques stationnaires (courbe courant-tension) et quasi-stationnaires (voltamétrie cyclique) aux techniques dynamiques en petits signaux permettant d'obtenir une impédance. L'analyse de la réponse en masse à une perturbation sinusoïdale de potentiel à courant constant donnera alors une grandeur analogue à l'impédance qui sera une fonction de transfert masse/potentiel $(\frac{dm}{dE})_I$. Corrélativement, une fonction de transfert masse/courant $(\frac{dm}{dI})_E$ peut être définie. Dans le chapitre suivant, nous allons chercher, sur la base de modèles, quels types d'information on peut espérer atteindre à partir des nouvelles grandeurs $(\frac{dm}{dE})_I$ ou $(\frac{dm}{dI})_E$.

2. MODELISATION DES FONCTIONS DE TRANSFERT MASSE-POTENTIEL

L'étude des phénomènes de transfert de matière ou de charge, comme celle de tous les phénomènes physiques, se ramène souvent à la recherche d'un modèle mathématique [63]. Ce modèle permet de rendre compte de toutes les observations faites et de prévoir le comportement du système dans d'autres conditions expérimentales.

Dans notre travail, le système physicochimique est constitué par la mise en présence de deux phases, l'une solide : une des électrodes métalliques du quartz, et l'autre liquide : la solution électrolytique ; c'est ce que l'on appelle une interface métal-électrolyte. Le comportement de cette interface a été analysé aussi bien dans le cadre des processus moléculaires [64] que d'un point de vue thermodynamique [65]. Cependant, nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce travail à l'aspect cinétique des processus.

Dans cette optique, la mécanique statistique [66] a permis d'établir un certain nombre d'équations différentielles qui permettent d'avoir un cadre général pour l'analyse du comportement de l'interface.

2.1. EQUATIONS DECRIVANT L'ETAT DE L'INTERFACE

Comme pour tous les processus physicochimiques, un modèle du comportement électrochimique du système se fait au travers des équations d'état. Le calcul de toutes les grandeurs du système peut être effectué si l'on connaît la fonction de distribution $\rho(t)$ trouvée à partir de la solution de l'équation de Liouville. Or, dans le cas de l'interface, cette fonction ne dépend que des grandeurs internes caractéristiques de l'état du système, par exemple : $E(M,t)$, $C_i(M,t)$ et $T(M,t)$ qui sont respectivement la différence de potentiel aux bornes de l'interface, la concentration de l'espèce i dans la solution et la température en un point M et à l'instant t .

La répartition dans l'espace des variables d'état est déterminée à l'aide d'un système d'équations intégro-différentielles (équations de Maxwell et de conservation) obéissant à des conditions aux limites et initiales.

Si la propagation du champ électrique est négligée et en supposant la température uniforme, toutes les grandeurs étant prises en valeurs moyennes, la loi d'évolution d'état en volume est :

$$\Delta E = \rho_e(M) + \text{div } P(M) \quad (2-1)$$

$$\frac{\partial C_i(M)}{\partial t} = - \text{div } \Phi_i(M) + \xi_i(M) \quad (2-2)$$

où $\rho_e(M)$ est la densité de charge, $P(M)$ le vecteur de polarisation de l'électrolyte, $\Phi_i(M)$ le flux de l'espèce i et $\xi_i(M)$ les termes liés aux sources de création ou de disparition des espèces i qui proviennent généralement des réactions chimiques et électrochimiques. Ces derniers termes peuvent être explicités à partir du bilan de matière du schéma réactionnel à tester et à partir des lois de la cinétique homogène et hétérogène.

En partant de ce cadre général, un modèle de l'interface est obtenu en faisant un certain nombre d'hypothèses qui permettent généralement de simplifier les équations initiales (2-1) et (2-2). Ces hypothèses simplificatrices appartiennent à différentes catégories qui vont être brièvement décrites. On suppose habituellement que la solution électrolytique est très diluée et que le flux de l'espèce i a plusieurs origines. En cas d'écoulement de la solution, si v est la vitesse d'écoulement d'un élément de la solution contenant l'espèce i de concentration $C_i(M)$, l'équation (2-2) devient alors, en négligeant le terme de source $\xi_i(M)$:

$$\frac{\partial C_i(M)}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \vec{v} \cdot \nabla C_i + F n_i \mu_i \nabla(C_i \nabla E) \quad (2-3)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i , n_i le nombre de charge de l'espèce i , μ_i la mobilité de l'espèce i et F la constante de Faraday (∇ représente l'opérateur vectoriel gradient). Autrement dit, la concentration est modifiée sous l'influence simultanée de trois flux qui sont dans l'ordre d'apparition dans le membre de droite :

- a) Diffusion due au mouvement des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de concentration.
- b) Convection due à l'agitation ou au transport hydrodynamique qui peut être de deux types : naturelle (due à des gradients de densité) ou forcée (due à une agitation imposée).
- c) Migration due au mouvement des espèces chargées sous l'influence d'un gradient de potentiel.

Si l'électroneutralité de la solution est assurée, à savoir en présence d'espèces ioniques majoritaires qui ne participent pas à la réaction électrochimique (électrolyte support), le terme de migration peut être négligé. Dans le cas où le nombre de Schmidt $\frac{v_0}{D_i}$ (v_0 étant la viscosité cinématique) est suffisamment grand et que le gradient de concentration ne se localise que dans une couche d'épaisseur δ_N adjacente à l'électrode (couche de Nernst) dans laquelle le liquide est pratiquement immobile, le terme de convection peut être également négligé [67]. Le système d'équation (2-1) et (2-3) se réduit alors d'une part à l'équation de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i \quad (2-4)$$

où le laplacien (∇^2) est représenté sous sa forme habituelle (Δ), et d'autre part à l'équation de Poisson. Cette dernière se traduit par :

a) L'équation de Laplace loin de l'électrode métallique :

$$\Delta E = 0 \quad (2-5)$$

dans la mesure où l'électroneutralité $\rho_e(M) = 0$ et l'uniformité du vecteur de polarisation ($\text{div } P(M) = 0$) sont assurées, lorsque l'on utilise un électrolyte support. L'influence des gradients du potentiel radiaux à la surface de l'électrode a été étudiée par Newman [68], mais seul le gradient de potentiel normal à la surface est généralement considéré. Ceci conduit à l'idée que la chute ohmique ($R_e I$) due à la résistance R_e de l'électrolyte compris entre l'équipotentielle définie par l'électrode de référence (une électrode qui assure un potentiel stable pendant les manipulations) et le voisinage de l'électrode métallique étudiée, est simplement ajoutée à la différence de potentiel E aux bornes de l'interface, le potentiel V existant entre l'électrode de travail et celle de référence au sein de la solution a donc pour expression :

$$V = R_e I + E \quad (2-6)$$

b) Au voisinage de l'interface, il faut tenir compte de la présence des charges d'espace dépendant de la différence de potentiel E . On introduit alors une capacité différentielle C_d , dite capacité de double couche, qui relie la variation de la charge Q à la variation de potentiel existant aux bornes de l'interface :

$$C_d = \frac{dQ}{dE} \quad (2-7)$$

qui est supposée pure (indépendante de la fréquence).

D'une manière générale, il existe un couplage entre le courant de charge de la double couche et le courant faradique I_F qui traduit les relaxations des concentrations à la surface de l'électrode et que l'on détermine à partir des équations d'état sur les concentrations. D'une façon classique en électrochimie, on supposera que le courant faradique I_F et celui qui traverse la capacité de la double couche peuvent être séparés, le courant total I traversant l'interface s'écrivant alors :

$$I = I_F + C_d \frac{dE}{dt} \quad (2-8)$$

D'une manière générale, le comportement de l'interface métal-électrolyte autour d'un point de fonctionnement stationnaire peut être décrit d'un point de vue électrique, par la mise en parallèle de la capacité de double couche C_d et d'une impédance qui représente les différentes relaxations des concentrations à la surface de l'électrode, appelée impédance faradique Z_F (fig.2.1).

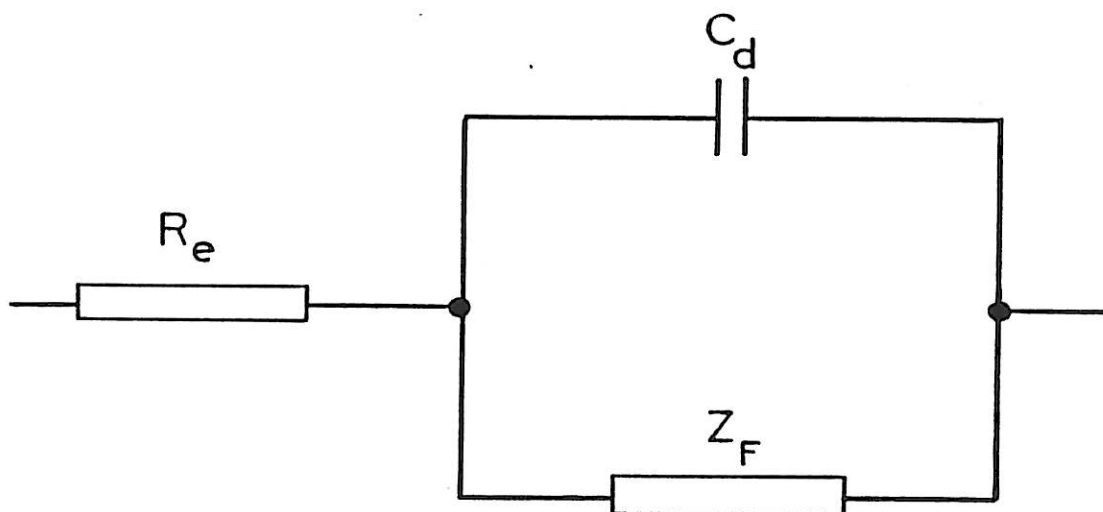


Fig.2.1. :Schéma électrique de l'interface métal-électrolyte
(R_e : résistance d'électrolyte, C_d : capacité de double
couche, Z_F : impédance faradique).

On supposera par la suite que la densité du courant qui traverse l'électrode est uniforme sur toute la surface de l'électrode.

Pour obtenir des renseignements sur la nature des processus (réactions et transfert) qui se déroulent à l'interface électrochimique, on utilise successivement deux techniques, l'une stationnaire et l'autre non stationnaire.

2.2. TECHNIQUES D'ETUDE DE LA CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE

2.2.1. Technique stationnaire :

Dans le cas où les paramètres physicochimiques (température, pression, concentration de la solution) sont maintenus fixes, si E est la différence de potentiel imposée aux bornes de l'interface, un courant stationnaire I est observé après un temps suffisamment long et vice-versa. Cette corrélation entre le potentiel et le courant donne une caractéristique de polarisation stationnaire appelée généralement courbe courant-tension. A l'aide de cette courbe, on peut obtenir une évaluation de la vitesse globale des processus à l'interface, ce qui limite souvent l'information au processus le plus lent qui se déroule sur l'électrode.

2.2.2. Technique non stationnaire :

Un mécanisme réactionnel ne comporte que rarement une seule étape, en général il est la résultante d'un ensemble d'étapes élémentaires partielles : transport de matière, transfert de charge, réactions chimiques en volume, réactions chimiques et électrochimiques superficielles. Ces différentes étapes sont caractérisées par leur vitesse : si l'une des étapes est beaucoup plus lente que toutes les autres, elle impose sa vitesse à la réaction globale, ce qui limite l'usage de la technique stationnaire. De ce fait, il est nécessaire d'utiliser des techniques électrochimiques non stationnaires, fondées sur l'analyse en fréquence de la réponse d'une grandeur observable (V ou I) du système à une perturbation de faible amplitude d'une autre grandeur contrôlant l'état du système électrochimique. Ceci donne accès à une fonction de transfert définie par le rapport réponse/perturbation.

Soit F une fonction d'état de l'interface, elle dépend non seulement du potentiel V et du courant I traversant l'interface, mais aussi d'autres grandeurs ξ (par exemple ξ peut être la vitesse de rotation de l'électrode Ω qui caractérise l'état hydrodynamique du système).

$$F(I, V, \xi) = 0 \quad (2-9)$$

En maintenant une des trois variables fixe, on contrôle l'état du système électrochimique. Ceci permet d'écrire les relations suivantes, en liant les dérivées partielles des trois variables :

$$\begin{aligned} dI &= \left(\frac{\partial I}{\partial \xi}\right)_V d\xi + \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_\xi dV \\ dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial \Omega}\right)_I d\xi + \left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_\xi dI \end{aligned} \quad (2-10)$$

A courant constant $dI = 0$ et les équations (2-10) nous donnent alors :

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \xi}\right)_V = -\left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_\xi \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_I \quad (2-11)$$

En imposant au système une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour être en régime linéaire (c'est-à-dire telle que le rapport entre les signaux d'entrée et de sortie ne dépendent pratiquement plus de l'amplitude de la perturbation), les équations différentielles et les conditions aux limites sont alors toutes linéaires et les problèmes peuvent se résoudre rigoureusement [69,70] et souvent analytiquement. Dans ce cas, les dérivées partielles impliquées dans l'équation (2-10) expriment des fonctions de transfert complexes qui peuvent être mesurées. Ainsi, une perturbation sinusoïdale de faible amplitude superposée à la valeur stationnaire de ξ donne lieu à une réponse sinusoïdale en courant, le potentiel étant maintenu constant.

La fonction de transfert $\left(\frac{\partial I}{\partial \xi}\right)_V$ que l'on peut définir dans ce cas (elle sera l'impédance électrohydrodynamique lorsque $\xi = \Omega$) est mesurée en mode potentiostatique (c'est-à-dire à potentiel constant). De la même façon, $\left(\frac{\partial \xi}{\partial V}\right)_I$ sera défini (si $\xi = \Omega$, elle sera l'admittance électrohydrodynamique en mode galvanostatique). Ces fonctions de transfert sont liées à $\left(\frac{\partial V}{\partial I}\right)_\xi$, qui est l'impédance

électrochimique mesurée à $\xi = \text{Cte}$ (c'est-à-dire à vitesse de rotation constante, si $\xi = \Omega$), tant en mode galvanostatique que potentiostatique.

2.2.3. Origine des non-linéarités du système :

Les techniques non stationnaires précédentes présentent un grand intérêt car elles sont des techniques in-situ qui permettent d'identifier le type et la nature des processus interfaciaux sans interrompre les processus électrochimiques. L'interface étudiée est éloignée de son état d'équilibre à cause d'une part des réactions électrochimiques, et d'autre part du transport des espèces réactives entre la zone interfaciale et la solution électrolytique. Cependant, les lois élémentaires qui gouvernent le transfert électronique sont non-linéaires (par exemple : loi de Tafel $i = i_0 \exp bE$). Les réactions électrochimiques ainsi que les couplages complexes entre le transfert de charge et les différents processus élémentaires imposent donc au système électrochimique un comportement global non-linéaire. J. White [70] a montré que le comportement d'un système non-linéaire peut être entièrement défini en termes linéaires si les équations linéaires équivalentes sont connues en chaque point de la caractéristique stationnaire (courbe courant-tension). D'un point de vue expérimental, nous admettons qu'il est donc suffisant de mesurer les relaxations de l'interface électrochimique traduites en termes d'une fonction de transfert, en chaque point de polarisation (E_0, I_0) en utilisant un signal perturbateur d'amplitude très faible [14]. La figure (2.2) montre que si la tension sinusoïdale de faible amplitude $E(t) = \Delta E \sin \omega t$ est superposée à la tension de polarisation continue E_0 , un courant sinusoïdal de faible amplitude $I(t) = \Delta I \sin (\omega t - \Phi)$ se trouve superposé au courant continu I_0 qui traverse l'interface. Dans cet exemple, l'étude du rapport entre la perturbation de tension et de la réponse en courant permet de définir une impédance de module $\Delta E / \Delta I$ et de phase Φ .

Dans notre travail, nous avons exploré les possibilités de la mesure sur une même électrode immobile de l'impédance électrochimique et d'une fonction de transfert masse-potentiel par l'intermédiaire d'une microbalance à quartz.

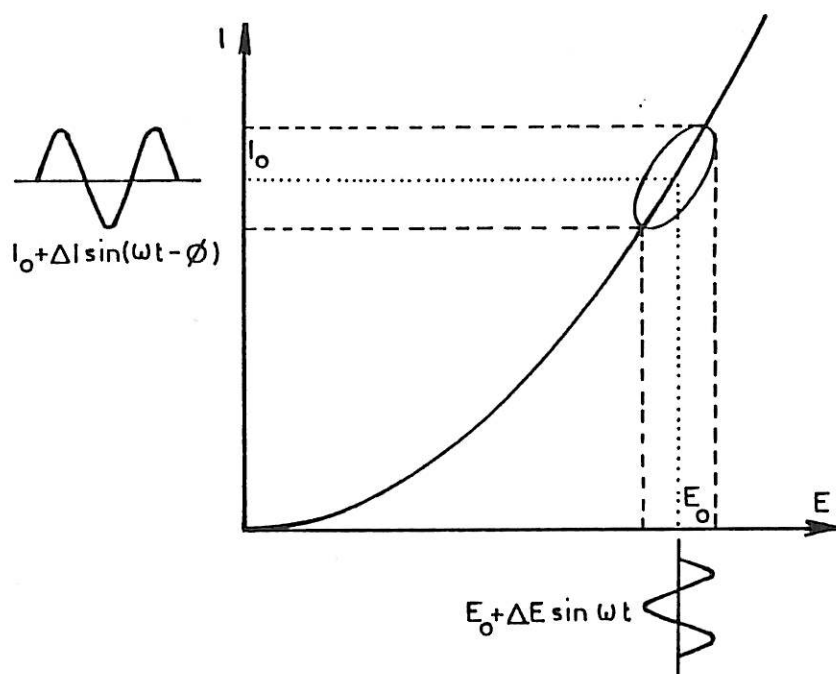


Fig.2.2. :Analyse en petits signaux d'un système non linéaire : une ellipse de Lissajous est observée sur un enregistreur XY quand une tension alternative de faible amplitude est superposée à la tension de polarisation continue.

2.2.4. Impédance électrochimique :

L'impédance électrochimique s'obtient en considérant la réponse en courant ΔI à une modulation de potentiel ΔV sinusoïdale de faible amplitude et de fréquence f variable au cours de la manipulation, superposée au potentiel de l'interface.

A condition que le domaine de fréquence exploré soit suffisamment large, l'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique complexe $\frac{dV}{dI} (\Omega)$ permet de rendre compte de l'ensemble des processus réactionnels et diffusionnels présents à l'interface dont la vitesse dépend, de façon directe ou indirecte, du potentiel.

L'analyse des diagrammes d'impédance complexe conduit alors à la recherche de modèles de mécanismes électrochimiques susceptibles de traduire le comportement dynamique de l'interface et d'assurer, en particulier, la cohérence avec les courbes courant-tension stationnaires. Dans certains cas, le comportement non stationnaire peut être décrit au moyen d'un schéma électrique équivalent composé d'éléments passifs (résistance, capacité, inductance).

2.2.5. Fonction de transfert masse/potentiel :

Dans le chapitre 1, nous avons examiné une extension de la technique de la microbalance à quartz aux milieux liquides, et nous avons montré comment ce dispositif peut contrôler les variations de la masse de l'une des électrodes du quartz. La technique que nous proposons dans ce travail met cette propriété à profit en utilisant une des électrodes du quartz comme électrode de travail en la mettant en contact avec l'électrolyte. Dans ces conditions, l'état de l'interface sera décrit par le potentiel V , le courant I et la masse de l'électrode de quartz ($\xi = m$ dans l'équation (2-9)). A partir de l'expression (2-10), nous pouvons définir la fonction de transfert de masse $(\frac{\partial m}{\partial I}) V$ en mode potentiostatique et la fonction de transfert de masse $(\frac{\partial m}{\partial V}) I$ en mode galvanostatique.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant sur des modèles établis sur la base des lois de la cinétique hétérogène que ces fonctions permettent d'obtenir des informations sur les espèces intermédiaires des réactions se déroulant à l'interface, à partir des relaxations de la masse de leur recouvrement de la surface de l'électrode. L'analyse des diagrammes de cette nouvelle fonction de transfert sera donc susceptible de conduire, en particulier, à une détermination de la nature chimique des différents intermédiaires des réactions électrochimiques. Les diagrammes d'impédance mesurés simultanément permettront de s'assurer de la cohérence de l'expérience.

2.3. MODELISATION DES GRANDEURS ELECTRIQUES ET DE MASSE

A partir de la cinétique hétérogène des réactions électrochimiques et du transport de matière[70bis], nous allons établir des modèles des relaxations des grandeurs électriques et de la masse relatives à une électrode. Ces exemples simples portent sur le transfert de charge à une ou deux étapes, des réactions de blocage en une ou deux étapes et dans un dernier paragraphe, nous envisagerons la limitation de la vitesse d'un transfert de charge par le transport de la matière.

2.3.1. Mécanisme de transfert de charge en une seule étape :

Si M est un métal déposé à partir d'un cation M^+ au cours d'une réaction électrochimique, le mécanisme de la réaction la plus simple possible peut s'écrire de la manière suivante :



La variation de la masse au cours du temps, $\frac{dm}{dt}$, est proportionnelle au courant faradique I_F , d'où :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A}{F} I_F \quad (2-13)$$

où A est la masse atomique du métal M et $F = 96500C$ est la constante de Faraday.

La masse déposée au bout d'un temps t est déterminée par :

$$m(t) = \frac{A}{F} \int_0^t I_F dt \quad (2-14)$$

où I_F dépend du temps.

2.3.1.1. Régime stationnaire :

Dans le cas stationnaire où l'interface est traversée par un courant constant I_F , l'équation (2-14) devient :

$$m(t) = \frac{A I_F}{F} \cdot t \quad (2-15)$$

L'équation (2-15) redonne directement la loi de Faraday qui prévoit une augmentation continue de la masse au cours du temps.

2.3.1.2. Régime dynamique :

Si une perturbation de faible amplitude du courant ΔI_F est superposée au courant I_F , elle donne naissance d'une part à une perturbation du potentiel ΔE et d'autre part à une perturbation de la masse Δm autour des grandeurs observées à courant constant. Nous avons dans ces conditions :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = \frac{A}{F} \Delta I_F \quad (2-16)$$

La transformée de Fourier de l'équation (2-16) donne dans le domaine des fréquences :

$$j\omega \Delta m = \frac{A}{F} \Delta I_F \quad (2-17)$$

Nous pouvons alors écrire à partir de l'équation (2-17) :

$$j\omega \frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{A}{F} \frac{1}{R_p} \quad (2-18)$$

où $R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I_F}$ est la résistance de polarisation qui est l'inverse de la courbe courant-tension stationnaire. Finalement, nous obtenons la fonction de transfert masse/potentiel :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{A}{F} \frac{1}{j\omega R_p} \quad (2-19)$$

Si nous représentons cette fonction de transfert dans le plan complexe, elle est superposée à l'axe imaginaire. Si nous avons considéré un mécanisme de dissolution au lieu d'un mécanisme de dépôt, nous aurions obtenu la même fonction de transfert et une variation de masse (équation (2-15)) dans le sens opposé car liée à une perte de masse.

2.3.2. Mécanisme de transfert de charge en deux étapes :

Le mécanisme de la réaction qui se déroule à la surface de l'électrode peut alors s'écrire dans le cas d'une dissolution :



où k_1 , k_2 sont les constantes de vitesse du mécanisme réactionnel de dissolution qui sont supposées suivre des lois de Tafel telles que :

$$\begin{array}{ll}
 k_i = k_{i0} \exp b_i E & \text{dans le cas d'une oxydation} \\
 k_{-i} = k_{-i0} \exp (b_{-i} E) & \text{dans le cas d'une réduction}
 \end{array}
 \quad (2-21)$$

$$\text{où } 0 \leq b_i \leq 38,8 \quad \text{et} \quad -38,8 \leq b_{-i} \leq 0$$

Si θ représente le taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat M^+ , en appliquant les lois de la cinétique hétérogène, nous avons :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 (1 - \theta) - k_2 \theta \quad (2-22)$$

$$I_F = s F [k_1 (1 - \theta) + k_2 \theta] \quad (2-23)$$

où β est la densité maximale de sites à la surface de l'électrode, s la surface de l'électrode, et I_F le courant faradique.

Dans ces conditions, la masse mise en jeu au cours d'un processus de dissolution peut être écrite sous la forme :

$$\frac{dm}{dt} = s A_1 \beta \frac{d\theta}{dt} - s A k_2 \theta \quad (2-24)$$

où A_1 est la masse atomique de l'adsorbat intermédiaire. Le premier terme du membre de droite correspond à la variation de la masse de l'adsorbat intermédiaire, et le second correspond à la perte de masse consécutive à la réaction de dissolution du métal M .

2.3.2.1. Régime stationnaire :

Dans ce cas, nous avons un taux de recouvrement indépendant du temps ($\frac{d\theta}{dt} = 0$). L'équation (2-22) conduit à :

$$k_1 (1 - \theta) = k_2 \theta \quad (2-25)$$

d'où :

$$\theta = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (2-26)$$

Le courant faradique est alors égal à :

$$I_F = s F \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \quad (2-27)$$

et la variation de la masse par unité de surface sera sous la forme :

$$\frac{dm}{dt} = - s A \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \quad (2-28)$$

La masse totale mise en jeu est donc, au cours d'un temps t :

$$m(t) = - \frac{A}{2F} I_F t \quad (2-29)$$

ce qui représente la loi de Faraday.

2.3.2.2. Régime dynamique :

Une perturbation de courant de faible amplitude ΔI donne naissance à une perturbation du potentiel ΔE , du taux de recouvrement $\Delta \theta$ et de la masse Δm . A partir des équations (2-22), (2-23), (2-24), nous pouvons écrire :

$$\beta \frac{d(\Delta \theta)}{dt} = [b_1 k_1 (1 - \theta) - b_2 k_2 \theta] \Delta E - (k_1 + k_2) \Delta \theta \quad (2-30)$$

$$\Delta I_F = s F \{ [b_1 k_1 (1 - \theta) + b_2 k_2 \theta] \Delta E + (k_2 - k_1) \Delta \theta \} \quad (2-31)$$

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = s A_1 \beta \frac{d(\Delta \theta)}{dt} - s A [b_2 k_2 \theta \Delta E + k_2 \Delta \theta] \quad (2-32)$$

En éliminant $\Delta \theta$ entre les équations (2-30) et (2-31), la solution du système d'équations peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E} = \frac{I_F}{2} \left[\frac{(k_2 - k_1)(b_1 - b_2)}{j\omega\beta + k_1 + k_2} + (b_1 + b_2) \right] \quad (2-33)$$

ce qui correspond à l'admittance faradique. L'impédance faradique Z_F s'écrit donc :

$$Z_F = \frac{2}{I_F} \left[\frac{j\omega\beta + k_1 + k_2}{(b_1 + b_2)j\omega\beta + 2(k_2 b_1 + k_1 b_2)} \right] \quad (2-34)$$

En éliminant $\Delta \theta$ entre les équations (2-30) et (2-32), nous obtenons la fonction de transfert masse/potentiel $(\frac{\Delta m}{\Delta E})_I$ en mode galvanostatique :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{I_F}{2Fj\omega} [(j\omega A_1 \beta + A k_2) \frac{b_1 - b_2}{j\omega\beta + k_1 + k_2} - A b_2] \quad (2-35)$$

La fonction de transfert masse/courant s'obtient directement à partir de $(\frac{\Delta m}{\Delta E})_I$ et $(\frac{\Delta E}{\Delta I})$. La figure (2.3) représente la simulation par ordinateur de ces fonctions.

2.3.3. Réaction de blocage en une seule étape :

Nous pouvons représenter la réaction à la surface de la manière suivante :

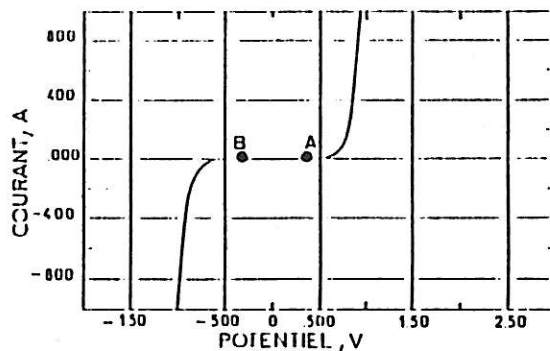


Le taux de recouvrement θ de la surface par l'espèce bloquante A^+ s'écrit :

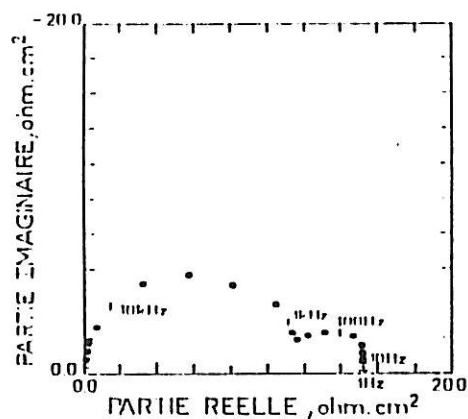
$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 (1 - \theta) - k_{-1} \theta \quad (2-37)$$

La densité de courant faradique par unité de surface est de la forme :

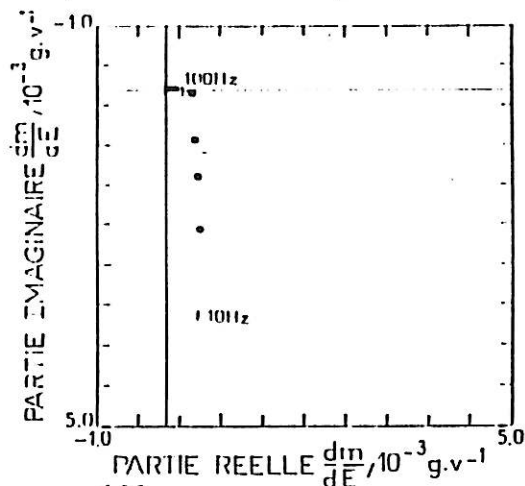
$$I_F = s F [k_1 (1 - \theta) - k_{-1} \theta] \quad (2-38)$$



Courbe courant-tension



Impédance électrochimique en A dans le plan complexe de (100 kHz à 1 Hz)



Fonction de transfert $\frac{dM}{dV}$ en A dans le plan complexe de (100 Hz à 1 Hz)

Fig.2.3a. : Simulation par ordinateur de la courbe courant-tension, de l'impédance électrochimique et de la fonction de transfert masse-potential dans le cas du dépôt anodique de cuivre ($A = -300 \mu A$) (transfert en deux étapes).

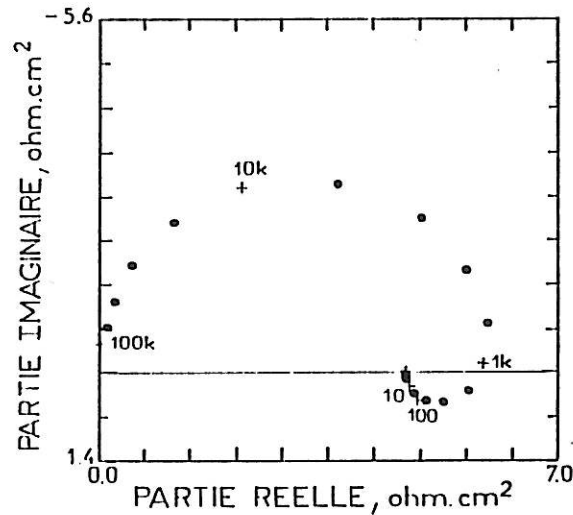
Les valeurs des paramètres considérés sont :

$$\beta = 2.10^{-8} \text{ mole/cm}^2, s = 0,3 \text{ cm}^2, C_d = 3,6 \mu F,$$

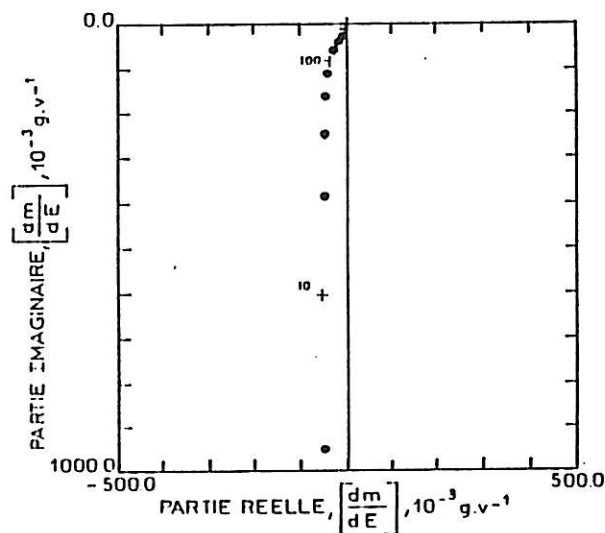
$$k_1 = k_{-1} = 1,6.10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}, k_2 = k_{-2} = 8,6.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1},$$

$$b_1 = 22,4 \text{ V}^{-1}, b_{-1} = -23,4 \text{ V}^{-1},$$

$$b_2 = 13,4 \text{ V}^{-1}, b_{-2} = 12,2 \text{ V}^{-1}.$$



Impédance électrochimique en B dans le plan complexe de(100kHz à 1Hz)



Fonction de transfert $\frac{dM}{dV}$ dans le plan complexe de(10Hz à 1Hz)

Fig.2.3b : Simulation par ordinateur
de l'impédance électrochimique et de la fonction de
transfert masse-potentiel (c) dans le cas de la dissolution
cathodique ($B=300\mu A$) e (transfert en deux étapes).
Les valeurs des paramètres considérés sont :

$$\begin{aligned}\beta &= 2.10^{-8} \text{ mole/cm}^2, s = 0,3 \text{ cm}^2, C_d = 3,6\mu F, \\ k_1 = k_{-1} &= 1,6.10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}, k_2 = k_{-2} = 8,6.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}, \\ b_1 &= 22,4 \text{ V}^{-1}, b_{-1} = -23,4 \text{ V}^{-1}, \\ b_2 &= 13,4 \text{ V}^{-1}, b_{-2} = 12,2 \text{ V}^{-1}.\end{aligned}$$

et en tenant compte de l'équation (2-37), nous avons :

$$I_F = s F \beta \frac{d\theta}{dt} \quad (2-39)$$

La masse mise en jeu sera donc :

$$\frac{dm}{dt} = \beta A_1 s \frac{d\theta}{dt} = \frac{A}{F} I_F \quad (2-40)$$

2.3.3.1. Régime stationnaire :

Dans ce cas, le taux de recouvrement ne dépend pas du temps :

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad \text{d'où} \quad \theta = \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}} \quad (2-41)$$

Le courant faradique est nul et la masse ne varie pas au cours du temps.

2.3.3.2. Régime dynamique :

Comme précédemment, nous considérons une perturbation en courant ΔI_F qui donne naissance à des perturbations de potentiel ΔE , du taux de recouvrement $\Delta \theta$ et de la masse Δm . Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = s F \beta j\omega \frac{b_1 k_1 (1 - \theta) - b_{-1} k_{-1} \theta}{k_1 + k_{-1} + j\omega \beta} \quad (2-42)$$

En tenant compte de la valeur de θ donnée par l'équation (2-41), nous avons :

$$\frac{\Delta I_F}{\Delta E} = s F \beta j\omega \frac{k_1 k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} \frac{b_1 - b_{-1}}{k_1 + k_{-1} j\omega \beta} \quad (2-43)$$

ce qui est l'admittance faradique. Nous pouvons en déduire la valeur de l'impédance faradique :

$$Z_F = \frac{k_1 + k_{-1}}{F k_1 k_{-1} (b_1 - b_{-1})} \cdot \left(\frac{k_1 + k_{-1}}{j\omega \beta} + 1 \right) \quad (2-44)$$

La fonction de transfert masse/potentiel est donc définie par :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = A(b_1 - b_{-1}) \frac{k_1 k_{-1}}{(k_1 + k_{-1})^2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{j\omega}{k_1 + k_{-1}}} \quad (2-45)$$

2.3.4. Réaction de blocage en deux étapes :

Les réactions peuvent se schématiser de la manière suivante :



Les taux de recouvrement θ_1 et θ_2 de la surface par les intermédiaires A^+ et A^{2+} évoluent suivant les équations :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_{11}(1 - \theta_1 - \theta_2) - k_{12} \theta_1 - k_{21} \theta_1 + k_{22} \theta_2 \quad (2-47)$$

$$\text{et } \beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_{21} \theta_1 - k_{22} \theta_2 \quad (2-48)$$

Le courant faradique peut s'écrire sous la forme :

$$I_F = s F \beta \left(\frac{d\theta_1}{dt} + 2 \frac{d\theta_2}{dt} \right) \quad (2-49)$$

Le changement de la masse de l'électrode est égale à la somme des variations des masses dues aux recouvrements de la surface par A^+ et par A^{2+} :

$$\frac{dm}{dt} = s A_1 \beta \frac{d\theta_1}{dt} + s A_2 \beta \frac{d\theta_2}{dt} \quad (2-50)$$

où A_1 et A_2 sont respectivement la masse atomique des intermédiaires A^+ et A^{2+} , et les densités maximum de sites réactifs β sont supposées être les mêmes pour les deux espèces.

2.3.4.1. Cas stationnaire :

Les taux de recouvrement sont indépendants du temps. Nous avons alors :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = 0 \quad (2-51)$$

Ceci implique :

$$I_F = 0 ; \frac{dm}{dt} = 0$$

$$\text{et } \theta_1 = \frac{k_{11}k_{22}}{k_{11}(k_{22}+k_{21}) + k_{12}k_{22}} ; \theta_2 = \frac{k_{11}k_{21}}{k_{11}(k_{22}+k_{21}) + k_{12}k_{22}} \quad (2-52)$$

2.3.4.2. Régime dynamique :

Comme précédemment, une perturbation ΔI induit les perturbations $\Delta\theta_1$, $\Delta\theta_2$, ΔE et Δm . Après linéarisation, les équations précédentes deviennent alors :

$$\Delta\theta_1 = \Delta E \cdot \theta_1 \frac{k_{12}(j\omega\beta + k_{22})(b_{11}-b_{12}) + k_{21}(j\omega\beta + k_{11})(b_{21}-b_{22})}{(j\omega\beta + k_{11} + k_{12} + k_{21})(j\omega\beta + k_{22}) + k_{21}(k_{11}-k_{22})} \quad (2-53)$$

$$\Delta\theta_2 = \Delta E \cdot \theta_1 k_{21} \frac{k_{12}(b_{11}-b_{12}) + (j\omega\beta + k_{11} + k_{12})(b_{21}-b_{22})}{(j\omega\beta + k_{11} + k_{12} + k_{21})(j\omega\beta + k_{22}) + k_{21}(k_{11}-k_{22})} \quad (2-54)$$

L'impédance faradique s'écrit alors :

$$\frac{\Delta E}{\Delta I_F} = \frac{1}{j\omega\beta F_s} \left[\frac{(j\omega\beta + k_{11} + k_{12} + k_{21})(j\omega\beta + k_{22}) + k_{21}(k_{11}-k_{22})}{k_{12}\theta_1(j\omega\beta + k_{22} + 2k_{21})(b_{11}-b_{12}) - k_{22}\theta_2(j\omega\beta + k_{11} + 2k_{12})(b_{22}-b_{21})} \right] \quad (2-55)$$

La fonction de transfert masse/potentiel est de la forme :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \beta A_1 s \frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + \beta A_2 s \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} \quad (2-56)$$

2.3.5. Réaction de transfert en deux étapes limitée par la diffusion :

Dans ce cas, les équations de la cinétique hétérogène s'écrivent alors dans le cas d'un dépôt :



Dans le cas où le cation M^{++} de concentration C_M , à la surface de l'électrode, arrive à la surface par diffusion, le taux de recouvrement de l'espèce intermédiaire M^+ s'écrit :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 C_M (1 - \theta) - k_2 \theta \quad (2-58)$$

et le courant faradique :

$$I_F = F s [k_1 C_M (1 - \theta) + k_2 \theta] \quad (2-59)$$

La masse mise en jeu au cours de ces réactions est :

$$\frac{dm}{dt} = A_1 \beta \frac{d\theta}{dt} + A k_2 \theta \quad (2-60)$$

2.3.5.1. Cas stationnaire :

Dans le cas stationnaire, le taux de recouvrement est indépendant du temps ($d\theta/dt = 0$). Le taux de recouvrement s'écrit alors :

$$\theta = \frac{k_1 C_{M0}}{k_1 C_{M0} + k_2} \quad (2-61)$$

où C_{M0} est la concentration stationnaire de l'espèce M^{++} à la surface de l'électrode.

Le courant faradique stationnaire est de la forme :

$$I_F = \frac{2 s F k_1 k_2 C_{M0}}{k_1 C_{M0} + k_2} \quad (2-62)$$

Nous pouvons déterminer la concentration C_M à partir de l'équation de la diffusion (2-4) :

$$\frac{\partial C_M}{\partial t}(x,t) = -D \frac{\partial^2 C_M}{\partial x^2}(x,t)$$

et à partir des conditions initiales ($t = 0$) et à la surface de l'électrode :

- le flux de l'espèce M^{++} est égal à la densité du courant faradique $\frac{I}{nFs}$ (connu sous le nom de première loi de Fick).

Nous pouvons écrire la relation :

$$k_1 C_M(0,t) = D \frac{\partial C_M}{\partial x} \quad (2-63)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'espèce M^{++} .

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous considérons que les réactions sont localisées dans une couche adjacente à l'électrode d'épaisseur δ_N (couche de Nernst). La concentration s'écrit alors :

$$C_M = C_{M0} \quad \text{pour } x = 0 \quad (2-64)$$

$$C_M(x,t) = C_M = C_{te} \quad \begin{array}{l} \text{quand on s'éloigne de l'interface,} \\ \text{autrement dit, au-delà de la couche de Nernst} \\ x \geq \delta_N. \end{array}$$

Il est admis en général que la concentration est une fonction affine de x ; on peut alors écrire :

$$C_M(x) = ax + b \quad (2-65)$$

En tenant compte des conditions aux limites et de l'équation (2-63), nous obtenons alors :

$$C_M(0,t) = \frac{D C_M}{D + k_1 \delta_N} \quad (2-66)$$

En remplaçant dans l'expression du courant, nous obtenons :

$$I_F = \frac{2 F s k_1 C_M k_2 D}{(k_1 C_M + k_2) D + k_1 k_2 \delta_N} \quad (2-67)$$

La masse du dépôt mis en jeu au cours du temps t est :

$$m(t) = -A \int_0^t \frac{k_1 k_2 C_M}{k_1 C_M + k_2} dt \quad (2-68)$$

d'où, en régime stationnaire :

$$m(t) = -\frac{A I_F t}{2 F s} \quad (2-69)$$

ce qui représente la loi de Faraday.

2.3.5.2. Cas dynamique :

Dans le cas d'une perturbation sinusoïdale d'amplitude ΔI , les réponses sinusoïdales $\Delta \theta$, ΔC_M et ΔE peuvent être obtenues en linéarisant les équations (2-58) à (2-60), on obtient alors :

$$(k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta) \Delta \theta = (k_2 \theta (b_1 - b_2)) \Delta E + k_1 (1 - \theta) \Delta C_M \quad (2-70)$$

$$\Delta I_F = F s [k_2 \theta (b_1 + b_2) \Delta E - (k_1 C_M - k_2) \Delta \theta + k_1 (1 - \theta) \Delta C_M] \quad (2-71)$$

$$j\omega \Delta m = (jA_1 \beta \omega + k_2 A) \Delta \theta + A \theta k_2 b_2 \Delta E \quad (2-72)$$

A partir des deux équations (2-70) et (2-71), nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \Delta I_F = F s k_2 \theta (b_1 - b_2) \left[1 - \frac{k_1 C_M - k_2}{k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta} \right] \Delta E \\ + F s k_1 (1 - \theta) \left[1 - \frac{k_1 C_M - k_2}{k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta} \right] \Delta C_M \end{aligned} \quad (2-73)$$

En admettant que la diffusion est localisée dans la couche de Nernst δ_N , on peut écrire alors [71] :

$$\frac{\Delta C_M}{\Delta I} = \frac{1}{F s} N(\omega) \quad \text{avec } N(\omega) = -\frac{1}{D} \frac{\text{th } \delta_N \sqrt{j\omega/D}}{\sqrt{j\omega/D}} \quad (2-74)$$

où D est le coefficient de diffusion.

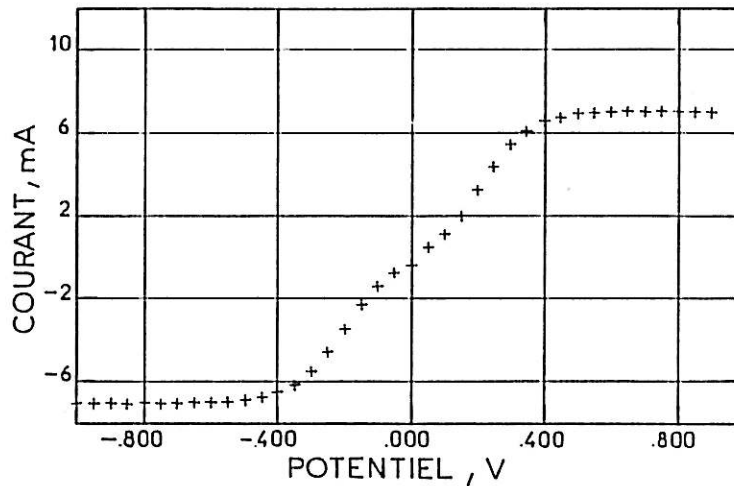
L'impédance faradique est de la forme :

$$Z_F(\omega) = \frac{1}{F s} \frac{k_1 C_M + k_2 - k_1 k_2 N(\omega) \left[1 - \frac{k_1 C_M - k_2}{k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta} \right]}{k_1 C_M k_2 \left[b_1 + b_2 - \frac{(b_1 - b_2)(k_1 C_M - k_2)}{k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta} \right]} \quad (2-75)$$

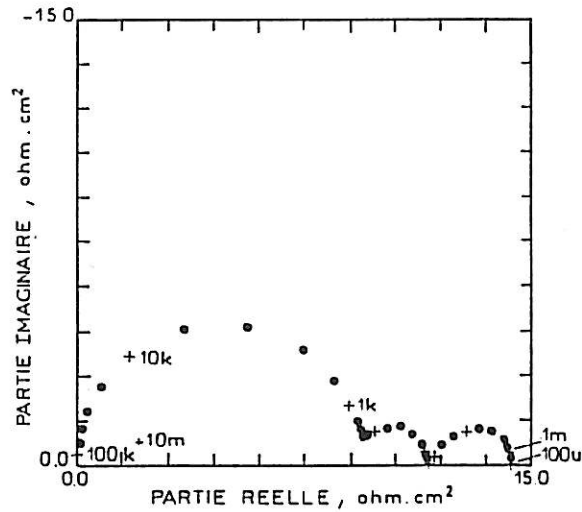
La fonction de transfert de masse s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{1}{j\omega} & \left[(j\omega\beta A_1 + A k_2) \frac{k_2 \theta (b_1 - b_2)}{k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta} - A b_2 k_2 \theta \right] \\ & + \frac{k_1 (1 - \theta) (j\omega\beta A_1 + A k_2) N(\omega)}{j\omega (k_1 C_M + k_2 + j\omega\beta) Z_F(\omega) F s} \end{aligned} \quad (2-76)$$

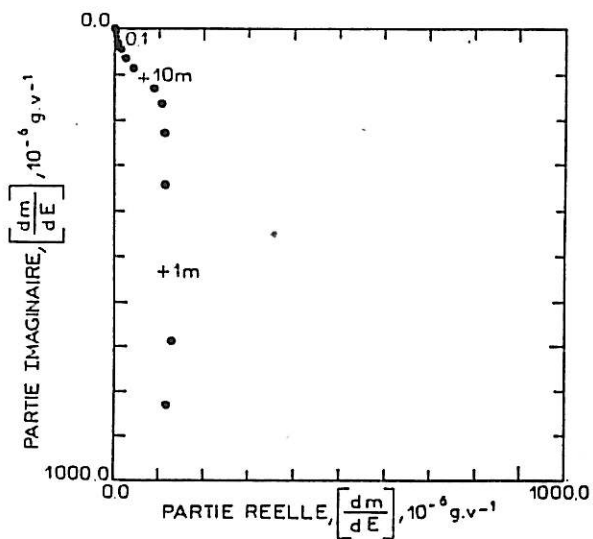
Les simulations par ordinateur de la courbe courant-tension, de l'impédance et de la fonction de transfert, correspondent à la réaction de transfert à deux étapes avec la diffusion et sont représentées sur la figure (2.4).



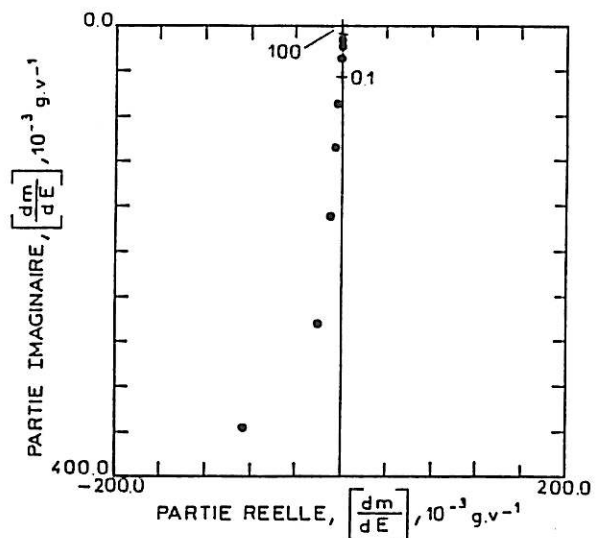
Courbe courant-tension.



Impédance électrochimique en A
(de 100kHz à 1Hz)

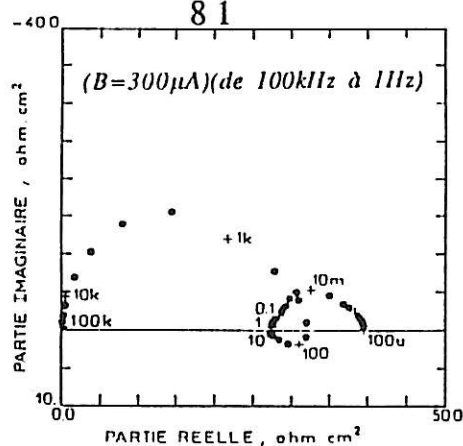


Fonction de transfert $\frac{dm}{dE}$ en A
(de 100Hz à 1mHz)

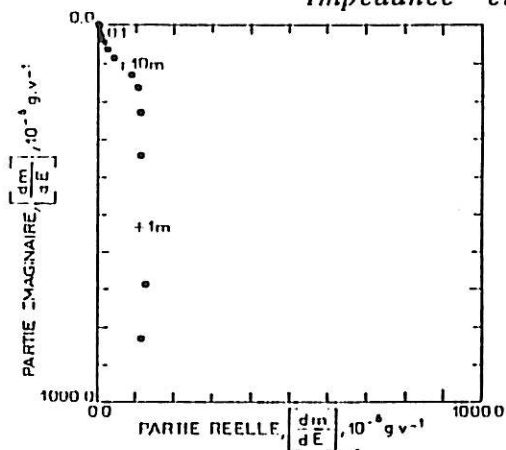


Fonction de transfert $\frac{dm}{dE}$ en A
(de 100Hz à 0.1Hz)

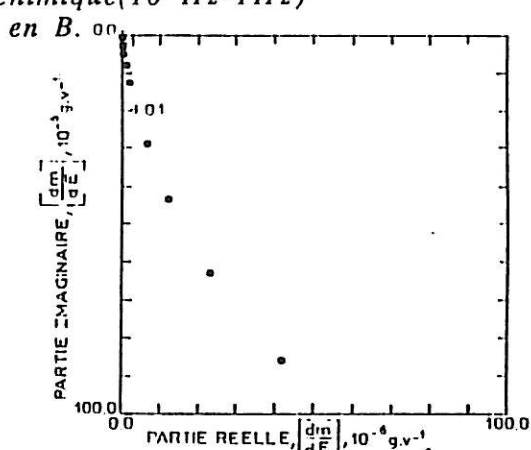
Fig.2.4a. : Simulation par ordinateur dans le cas de la dissolution B et transfert en deux étapes limité par la diffusion). Les valeurs des paramètres considérés sont :
 $\beta = 2.10^{-8}$ mole/cm², $s = 0,3$ cm², $C_d = 3,6\mu F$, $D = 3,6.10^{-6}$ cm²/s,
 $\delta_N = 1,40.10^{-2}$ cm, $k_1 = k_{-1} = 1,6.10^{-5}$ cm.s⁻¹, $k_2 = k_{-2} = 8,6.10^{-8}$ cm.s⁻¹
 $b_1 = 22,4$ V⁻¹, $b_{-1} = -23,4$ V⁻¹, $b_2 = 13,2$ V⁻¹, $b_{-2} = 12,2$ V⁻¹.



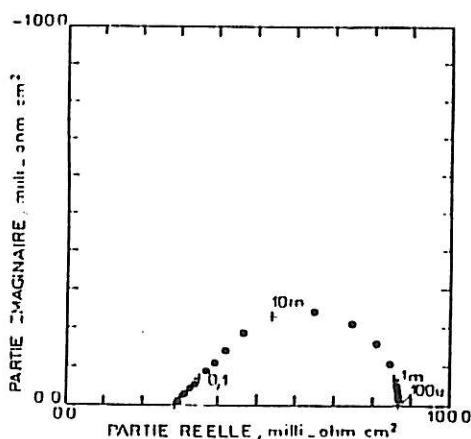
Impédance électrochimique ($10^5 \text{ Hz} - 1 \text{ Hz}$)



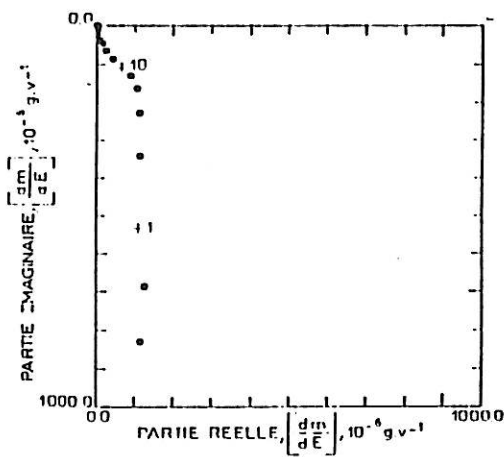
Fonction de transfert $\frac{dm}{dE}$ en B
(de 100 Hz à 1 mHz).



Fonction de transfert $\frac{dm}{dE}$ en B
(de 100 Hz à 0,01 Hz).



Impédance électrochimique
en ($C = 4 \text{ mA}$) de 10^5 Hz à 1 Hz.



Fonction de transfert $\frac{dm}{dE}$ en ($C = 4 \text{ mA}$)
de 10^5 Hz à 1 Hz.

Fig.2.4b : Simulation par ordinateur dans le cas de du dépôt de cuivre
 $A = 300 \mu\text{A}$ et $C = 4 \text{ mA}$ (transfert en deux étapes limité
par la diffusion). Les valeurs des paramètres considérés sont :

$$\beta = 2.10^{-8} \text{ mole/cm}^2, s = 0,3 \text{ cm}^2, C_d = 3,6 \mu\text{F}, D = 3,6.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$\delta_N = 1,40.10^{-2} \text{ cm}, k_1 = k_{-1} = 1,6.10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}, k_2 = k_{-2} = 8,6.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$$

$$b_1 = 22,4 \text{ V}^{-1}, b_{-1} = -23,4 \text{ V}^{-1}, b_2 = 13,2 \text{ V}^{-1}, b_{-2} = 12,2 \text{ V}^{-1}.$$

3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'ensemble du dispositif expérimental comporte différents sous-ensembles que nous pouvons regrouper en quatre fonctions principales : la cellule électrochimique, la régulation de la polarisation, le dispositif de mesure de l'impédance, et enfin le dispositif de mesure de la fonction de transfert masse-potentiel.

3.1. CELLULE ELECTROCHIMIQUE

Nous avons utilisé le type de cellule représentée sur la figure (3.1). Elle comporte trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode. Le volume contenu dans cette cellule est d'environ 40cm^3 . Le contact entre l'électrode de travail, qui est une des électrodes du quartz, s'effectue au moyen du ménisque d'électrolyte qui émerge au sommet de la cellule.

- Electrode de travail :

Nous utilisons une des deux électrodes du quartz. Deux types d'électrode ont été utilisés, le premier est obtenu par évaporation préalable d'un film de chrome d'épaisseur $200\text{\AA}$ et ensuite d'un film d'or d'épaisseur $1800\text{\AA}$. Cette procédure, employée industriellement pour les quartz destinés à l'électronique, est préconisée afin d'améliorer l'adhérence entre le quartz et l'or. Ensuite, nous avons utilisé des électrodes d'or pur d'épaisseur $2000\text{\AA}$. La surface utile de ces électrodes est de $0,3\text{cm}^2$ car le contact entre le disque d'or et le fil électrique qui amène le courant est protégé par une pâte de silicone qui a deux propriétés indispensables pour nos manipulations. D'abord elle est neutre d'un point de vue chimique et ensuite, elle est suffisamment élastique pour ne pas trop amortir les vibrations du cristal de quartz. Quand nous désirons une électrode de travail faite de cuivre, il nous suffit de déposer électrolytiquement ce dernier métal sur l'électrode d'or.

- Contre-électrode :

La contre-électrode est un fil de platine (ou d'or) enroulée en serpent. Elle a une surface de $3,93\text{cm}^2$. Cette configuration où la contre-électrode est très grande par rapport à la surface de l'électrode de travail conduit à une distribution très asymétrique de la densité de courant au sein de la solution électrolytique et ramène la résistance de l'électrolyte au voisinage immédiat de l'électrode de travail.

- Electrode de référence :

Dans le but d'imposer une différence de potentiel bien déterminée et reproductible entre le métal et la solution électrolytique, nous utilisons une électrode de référence (ER). Elle a un potentiel fixe indépendant du passage du courant, à condition que ce dernier soit suffisamment faible. Il existe plusieurs types d'électrodes de référence, le choix dépendant de la solution électrolytique utilisée. Pour notre part, nous avons choisi une électrode de sulfate de potassium K_2SO_4 saturé à double compartiment (Tacussel type RDJ/S10).

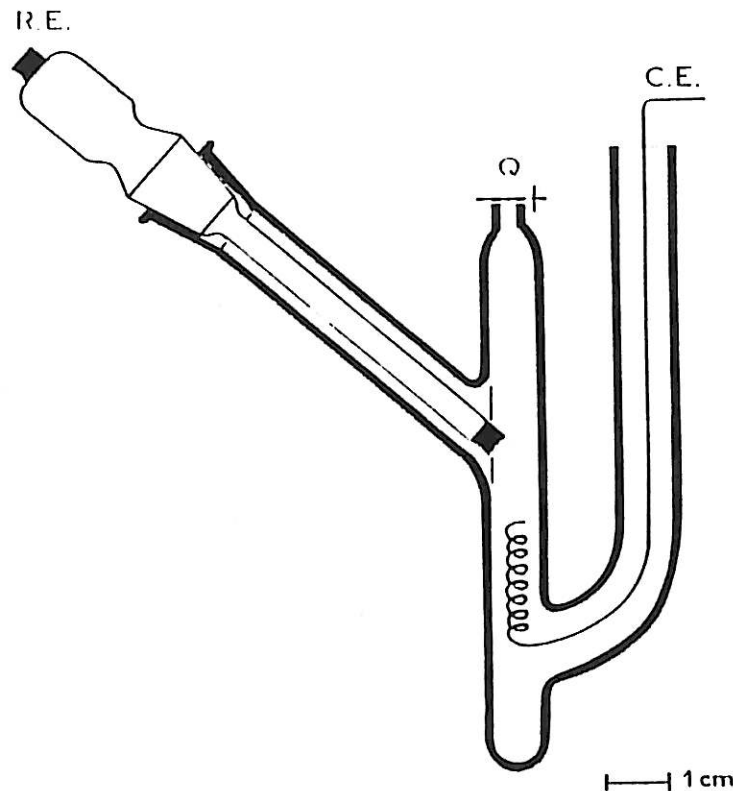


Fig.3.1 : Cellule en double U munie d'une électrode de travail (ET) (une des électrodes de la lame de quartz Q), d'une électrode de référence (ER) et d'une contre électrode (CE).

3.2. REGULATION DE LA POLARISATION

Il existe deux types de régulation : la régulation du potentiel de l'électrode de travail est appelée régulation potentiostatique, et celle du courant qui traverse l'électrode de travail est appelée régulation galvanostatique. L'utilisation de l'une

ou de l'autre dépend de la forme de la courbe courant-tension du système électrochimique étudié.

- Si cette courbe révèle que, à chaque courant I_1 correspond un seul potentiel V_1 , on peut utiliser une régulation potentiostatique ou galvanostatique.
- Si à un courant donné I_1 correspondent plusieurs potentiels, on utilise la régulation potentiostatique.
- Finalement, si à un potentiel donné V_1 correspondent plusieurs courants, on travaille en mode galvanostatique [71].

3.2.1. Régulation de courant :

Le principe d'un galvanostat peut être schématisé d'une manière simple comme le montre la figure (3.2), en choisissant des résistances R_3 et R_1 très grandes devant l'impédance de la cellule. Le courant stationnaire qui traverse la cellule est égal à $\frac{E}{R_3}$. Dans le cas où l'on rajoute un générateur délivrant un signal sinusoïdal d'amplitude ΔE à l'entrée du galvanostat, le courant total qui traverse la cellule est égal à $\frac{E}{R_3} + \frac{\Delta E}{R_1}$. La résistance interne du générateur sinusoïdal est généralement très faible devant R_1 . La différence du potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail est prélevée par un amplificateur de gain G_V et le courant qui traverse la cellule par un amplificateur différentiel de gain G_I aux bornes d'une résistance étalon R_2 .

En faisant varier la résistance R_3 , le courant imposé par le galvanostat change, permettant ainsi de tracer la courbe courant-tension stationnaire. En envoyant un signal sinusoïdal d'amplitude ΔE et de fréquence f variable, nous obtenons à la sortie du galvanostat les réponses en potentiel ΔE et en courant ΔI du système étudié qui permettront la mesure de l'impédance du système électrochimique.

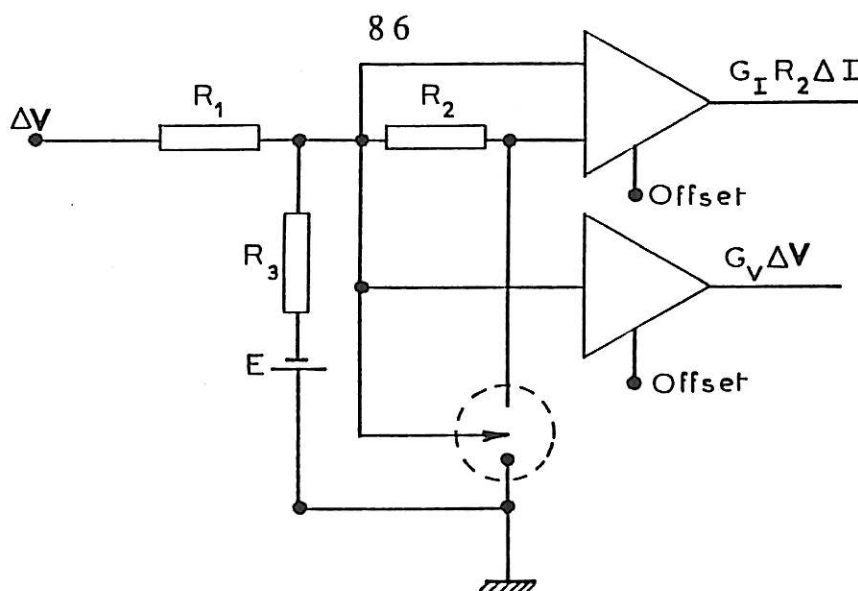


Fig3.2 : Régulation de courant (galvanostat). G_I, G_V sont les gains des amplificateurs ; E est la tension continue ; R_1, R_2, R_3 sont des résistances ; ΔE est l'amplitude du signal sinusoïdal de perturbation.

3.2.2. Régulation de potentiel :

Le principe d'un potentiostat peut être schématisé comme le montre la figure (3.3). Afin d'assurer le passage du courant uniquement entre l'électrode de travail et la contre-électrode, l'électrode de référence est branchée à l'entrée d'un amplificateur opérationnel (A.O.) bouclé en contre-réaction de façon à ce qu'il ait une impédance d'entrée très grande vue de l'électrode de référence ($10\text{M}\Omega$ environ), devant l'impédance électrochimique (par exemple, inférieure à $1\text{M}\Omega$).

Cependant, quand l'impédance électrochimique devient très grande (même ordre de grandeur que l'impédance d'entrée de l'amplificateur opérationnel), une partie du courant peut traverser l'amplificateur. L'impédance $\frac{\Delta V}{\Delta I}$ mesurée alors n'est autre que l'impédance d'entrée équivalente de l'amplificateur en parallèle avec l'impédance électrochimique. Ceci peut être évité si l'on interpose entre l'électrode de référence et l'amplificateur un étage amplificateur de type "suiveur de tension" qui a une impédance d'entrée très élevée (de l'ordre de $10^{15}\Omega$). Les régulations du courant ou du potentiel que nous avons utilisées ont été fabriquées au laboratoire, en tenant compte des différentes spécificités de nos manipulations.

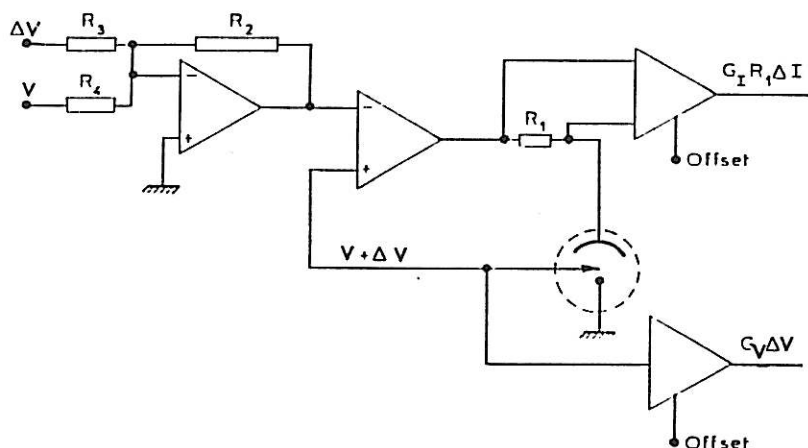


Fig3.3 :Régulation de potentiel(potentiostat).(A.O) est un amplificateur opérationnel; R_1, R_2, R_3, R_4 sont des résistances.

3.3. DISPOSITIF DE MESURE DE L'IMPEDANCE

De façon à mesurer simultanément l'impédance et la fonction de transfert masse/potentiel, nous avons utilisé un analyseur de fonction de transfert à quatre canaux (Solartron-Schlumberger 1254). Il comporte deux parties :

- Le générateur de signal peut délivrer un signal perturbateur d'amplitude efficace ΔE de 10mV à 10V sur une bande de fréquences utile de 10^{-5} Hz à 65kHz. D'une manière générale, l'amplitude ΔE est choisie très faible (une cinquantaine de millivolts au plus) afin d'éviter les distorsions liées à la non-linéarité du système électrochimique.
- L'analyseur qui permet de mesurer les fonctions de transfert existant entre les différents signaux envoyés à l'entrée de ces quatre canaux (courant, tension, masse...). En imposant un balayage logarithmique de la fréquence du signal perturbateur, nous obtenons les fonctions de transfert correspondantes en fonction de la fréquence (impédance : tension/courant ; fonction de transfert masse/potentiel : masse/potentiel).

3.4. DISPOSITIF DE MESURE DE LA FONCTION DE TRANSFERT $\left(\frac{dm}{dE}\right)$

Nous avons vu au premier chapitre que la fréquence de résonance d'un cristal de quartz varie proportionnellement à la masse ajoutée ou retranchée à une des électrodes du quartz, au moins si cette variation de masse est faible par rapport à la masse du cristal. L'entretien d'une oscillation à la fréquence de résonance s'effectue à l'aide d'un oscillateur judicieusement choisi. Ainsi, quand la masse d'une des électrodes varie, la fréquence d'oscillation suit cette variation. Cela se traduit par une dérive continue et linéaire αt de la fréquence d'oscillation quand on effectue un dépôt à courant constant sur l'électrode de quartz. Quand on superpose au courant continu de polarisation une perturbation de courant variant sinusoïdalement $\Delta I \sin \omega t$, la fréquence d'oscillation est perturbée de façon sinusoïdale si l'on se limite à de faibles perturbations. Ceci conduit à une modulation de la fréquence d'oscillation à la fréquence de perturbation. Le signal à la sortie de l'oscillateur de travail est donc une onde périodique de fréquence f_T telle que :

$$f_T = f_0 + \alpha t + \Delta f \sin \omega t \quad (3-1)$$

où f_0 est la fréquence de résonance du quartz au départ et

$\alpha < 0$ dans le cas d'un dépôt,

$\alpha > 0$ dans le cas de dissolution.

Le problème qui se pose est alors de démoduler le signal de sortie de l'oscillateur pour en extraire la modulation de la fréquence porteuse. Le problème de la démodulation de fréquence est classique en technique radio dans le domaine des MHz, où les récepteurs radio FM sont maintenant largement répandus.

Cependant, les techniques classiques de démodulation réalisées aujourd'hui en un seul circuit intégré ne peuvent pas convenir ici étant donné la faible valeur de la fréquence de modulation. En effet, s'il est aisé de démoduler un signal de 1MHz (ou 100MHz en radio) modulé à 10kHz et ainsi de séparer la modulation de la porteuse, il est autrement plus délicat de démoduler un signal de 6MHz modulé à des fréquences pouvant descendre bien en-dessous de 1Hz (par exemple, 10^{-2} Hz).

Nous avons opté pour la technique proposée par Brückenstein utilisant un circuit qui effectue la différence entre la fréquence de l'oscillateur de travail f_T et la fréquence d'un oscillateur de référence f_R pour calculer [54] :

$$df = f_T - f_R \quad (3-2)$$

Cette fréquence est ensuite convertie en une tension à l'aide d'un convertisseur fréquence-tension qui peut être envoyée à l'une des entrées de l'analyseur de fonction de transfert. Nous allons successivement étudier les différentes fonctions qui constituent la chaîne de mesure : oscillateur, différentiateur, convertisseur...

3.4.1. Oscillateur à quartz :

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'une lame de quartz vibre quand on applique entre ses bornes une différence de potentiel sinusoïdale. Dans cette partie, nous chercherons un dispositif expérimental qui entretienne ces oscillations. Le choix de ce dispositif doit tenir compte des conditions suivantes :

- a) l'entretien des oscillations d'une lame de quartz Y-AT à 6MHz doit être assuré quand le quartz est en contact avec l'électrolyte.
- b) une des électrodes de la lame de quartz (électrode de travail) doit être reliée à la masse du montage afin de simplifier la polarisation électrochimique.
- c) un assez grand domaine de stabilité de l'oscillation est nécessaire même quand la fréquence de résonance de la lame de quartz change.

3.4.1.1. Généralités sur les oscillateurs :

Un oscillateur est un dispositif électronique comprenant des éléments actifs et passifs, qui est caractérisé par sa fréquence d'oscillation f_s .

Les éléments nécessaires pour la réalisation d'un oscillateur stable sont d'une part un élément actif amplificateur de gain g_m et une boucle de réaction qui prélève une partie du signal (en courant ou en tension) pour la ramener à l'entrée du circuit. Dans ces conditions, la fréquence d'oscillation est déterminée uniquement par les éléments de la boucle de réaction et c'est la non-linéarité du circuit actif qui limite l'amplitude de l'oscillation.

Le schéma de nombreux oscillateurs est basé sur un seul transistor jouant le rôle d'élément amplificateur et sur une boucle de réaction. Il peut être représenté sous la forme donnée sur la figure (3.4). Sur ce schéma, Z_1 , Z_2 et Z_3 sont les impédances d'éléments électriques passifs (résistance, capacité ou self-inductance). Le choix de ces impédances est imposé par la condition d'oscillation [72,73].

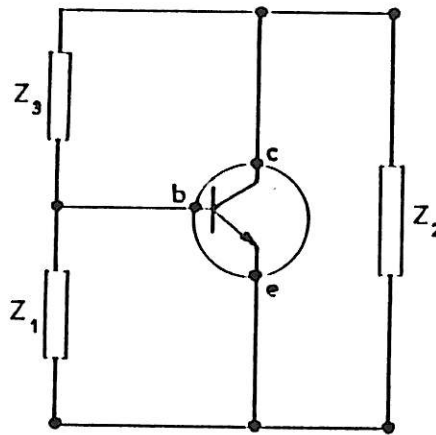


Fig 3.4 : Oscillateur basé sur un seul transistor. Z_1, Z_2, Z_3 sont des impédances d'éléments électriques passifs.

3.4.1.2. Condition d'oscillation :

Les éléments parasites du transistor (impédances d'entrée et de sortie, capacité d'entrée) sont pris en compte dans les expressions de Z_1 , Z_2 et Z_3 . Le schéma équivalent peut être représenté sous la forme donnée sur la figure (3.5).

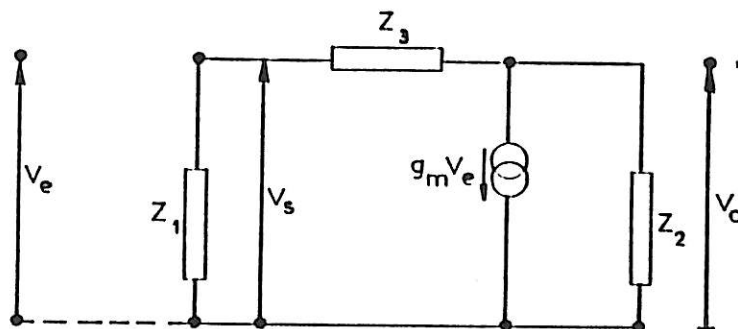


Fig.3.5: Schéma équivalent d'un oscillateur basé sur un seul transistor.

Si L est le gain en boucle ouverte de l'oscillateur, autrement dit quand la différence de potentiel entre la base et l'émetteur V_{eb} devient infinie (fig.3.4), le gain de l'amplificateur A devient alors :

$$A = \frac{V_o}{V_e} = -g_m \cdot \frac{Z_2 (Z_1 + Z_3)}{Z_1 + Z_2 + Z_3} \quad (3-3)$$

où g_m est le gain en courant de l'amplificateur.

Si l'on pose :

$$Z_s = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (3-4)$$

l'expression (3-3) devient alors :

$$A = -g_m \cdot \frac{Z_2 (Z_1 + Z_3)}{Z_s} \quad (3-5)$$

Le gain R de la boucle de réaction est donc :

$$R = \frac{Z_1}{Z_1 + Z_3} = \frac{V_s}{V_o} \quad (3-6)$$

Le gain en boucle ouverte de l'oscillateur L s'écrit donc :

$$L = R A = -g_m \cdot \frac{Z_1 Z_2}{Z_s} \quad (3-7)$$

La condition d'oscillation est obtenue lorsque les tensions V_e et V_s sont égales, autrement dit quand le gain en boucle ouverte est égal à 1. Dans le cas général où A et R sont des fonctions de la fréquence, les conditions limites d'oscillations sont :

$$|A(\omega)| \cdot |R(\omega)| = 1 \quad (3-8)$$

$$\text{Arg } A(\omega) + \text{Arg } R(\omega) = 2k\pi \quad (3-9)$$

Ce sont les conditions limites d'oscillation de Barkhausen.

L'une des deux conditions est telle que le déphasage entre les deux signaux V_e et V_s soit nul : d'une manière générale, l'impédance Z_i peut être écrite sous la forme suivante :

$$Z_i = |Z_i| e^{j\theta_{Z_i}} \quad (3-10)$$

où $|Z_i|$ est le module de Z_i et θ_{Z_i} son argument.

La relation (3-9) devient alors :

$$\theta_{Z_1} + \theta_{Z_2} - \theta_{Z_s} = \pi \quad (3-11)$$

On peut alors écrire :

$$\theta_{Z_s} = \theta_{Z_1} + \theta_{Z_2} - \pi \quad (3-12)$$

Les équations (3-4) et (3-12) nous imposent le choix des éléments passifs Z_1 , Z_2 et Z_3 :

a) Si Z_1 est une capacité et Z_2 une inductance, ou vice-et-versa, nous aurons :

$$\theta_{Z_1} + \theta_{Z_2} = 0 \quad (3-13)$$

$$\text{ce qui donne : } \theta_{Z_s} = -\pi \quad (3-14)$$

Donc, le déphasage total introduit sera π , ce qui est en contradiction avec la condition d'oscillation. Donc, Z_1 et Z_2 doivent être de même nature, capacités ou inductances.

b) Si Z_1 et Z_2 sont deux capacités :

$$\theta_{Z_1} + \theta_{Z_2} = \pi \quad (3-15)$$

$$\text{donc : } \theta_{Z_s} = 0$$

c) Si Z_1 et Z_2 sont deux inductances :

$$\theta_{Z_1} + \theta_{Z_2} = -\pi \quad (3-16)$$

Le déphasage total : $\theta_{Z_s} = -2\pi$

Comme Z_1, Z_2 et Z_3 sont des impédances qui peuvent s'écrire sous la forme :

$$Z_i = R_i + j X_i$$

où R_i est la résistance et X_i la réactance de l'impédance Z_i , la condition d'oscillation s'écrit comme suit :

$$\text{- d'après eq(3-9) } X_1 + X_2 + X_3 = 0 \quad (3-17)$$

$$\text{- d'après eq(3-8) } |Z_{Z_s}| \leq g_m |Z_1| |Z_2| \quad (3-18)$$

A partir de l'équation (3-17), nous pouvons déterminer la fréquence caractéristique de l'oscillateur considéré.

Remarques :

Les impédances Z_1, Z_2 et Z_3 peuvent être dans certains cas des combinaisons de selfs, de capacités et de résistances. L'expression du gain L en boucle ouverte devient alors très compliquée.

L'équation (3-17) est valable uniquement en régime sinusoïdal (harmonique). Par contre, l'équation (3-7) est valable pour établir l'équation différentielle du mouvement.

3.4.1.3. Oscillateurs à quartz :

Nous avons limité notre choix aux oscillateurs ayant un circuit d'entretien à un seul transistor du type étudié précédemment. Le principal intérêt de ce type d'oscillateur réside dans la large gamme de fréquence d'oscillations.

Pour ce type d'oscillateurs, le cristal est placé dans l'une des branches du circuit. Nous obtenons six types d'oscillateurs différents (fig.3.6) dont la fréquence est stabilisée par un quartz [74].

Dans les circuits (a) et (b) (Pierce et Miller), le quartz oscille au voisinage de la fréquence de résonance parallèle, autrement dit il se comporte comme une inductance de grande valeur, tandis que dans les autres montages le quartz oscille à sa fréquence de résonance série, c'est-à-dire que le cristal a un comportement purement résistif.

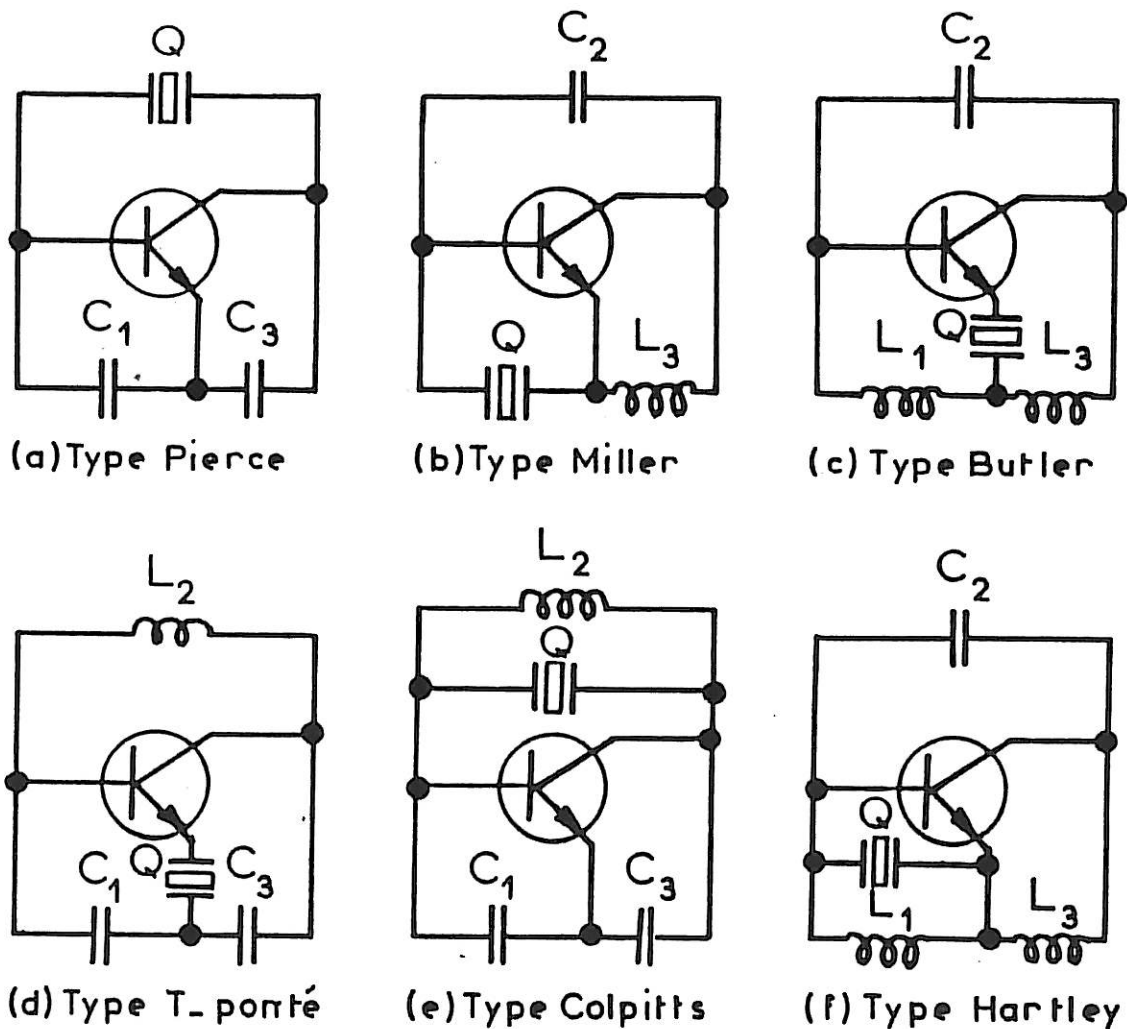


Fig3.6 : Quelques exemples d'oscillateurs à quartz utilisant un seul transistor.

3.4.1.4. Justification du choix de l'oscillateur :

Le choix de l'oscillateur doit prendre en compte plusieurs conditions : la fréquence de résonance série ou parallèle, la bande passante du circuit et de la résistance de charge. Nous allons passer en revue chacun des six oscillateurs précédents (fig.3.6).

- a) Oscillateur de Pierce : L'amplitude des oscillations générée par cet oscillateur a un bon niveau. Il est très stable en fonction de la température. Cependant, le quartz n'est pas lié à la masse, ce qui est indispensable pour notre manipulation.
- b) Oscillateurs de Miller et de Hartley : La capacité C_2 a une très grande influence sur ces deux oscillateurs car elle est montée en parallèle sur la capacité parasite existant entre la base et le collecteur du transistor. Sa valeur est donc multipliée par le gain du transistor β (effet Miller), ce qui rend la fréquence d'oscillation très sensible à la température.
- c) Oscillateurs de Butler et T-ponté : Ces oscillateurs génèrent des oscillations à de hautes fréquences de l'ordre de 20MHz à 100MHz.
- d) Oscillateur Colpitts : Pour des fréquences inférieures à 10MHz, l'amplitude des oscillations est très faible car le quartz est directement chargé par le transistor. De plus, le quartz n'est pas lié à la masse. Nous avons modifié l'oscillateur de Miller en enlevant la capacité C_2 afin de minimiser l'effet de la température (Fig3.7).

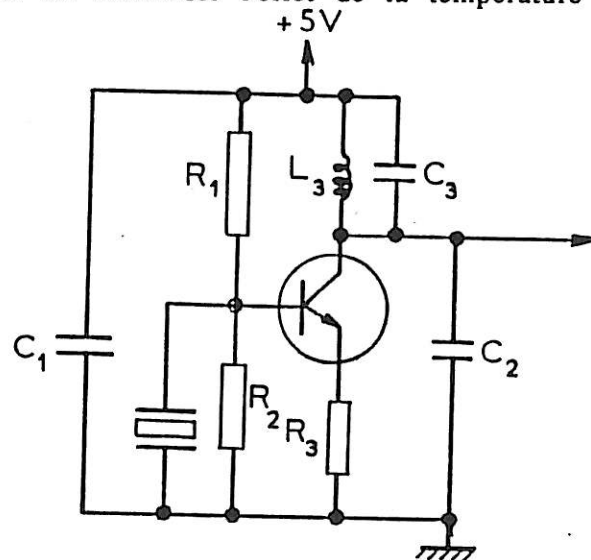


Fig3.7 : Oscillateur utilisé dans ce travail.

3.4.1.5. Etude expérimentale du gain en boucle ouverte :

Dans le but de mettre en évidence l'effet de diverses composantes du gain en boucle ouverte et sa variation en fonction du niveau du signal haute fréquence, nous avons effectué la mesure de L à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert (fig.3.8). Le gain en boucle ouverte L est donné d'abord dans le cas où le quartz inséré dans le circuit est à l'air libre (courbe A). Sa fonction de transfert complexe entoure le point critique C (1,0) et conformément au critère de Barkhausen l'oscillateur oscille. Ensuite, dans le cas où le quartz est amorti par un liquide, le gain en boucle ouverte est également tracé (courbe B). Sa fonction de transfert n'entoure plus le point critique C et nous constatons que l'oscillateur n'oscille plus. En ajoutant des composés passifs (capacité, self) aux endroits adéquats, nous avons pu nous placer dans des conditions où l'oscillateur oscille et permet d'effectuer nos mesures. Les effets non-linéaires sont dus en grande partie à la transductance g_m qui varie en fonction de la différence de potentiel base-émetteur du transistor. Cependant, pour des niveaux très forts d'excitation du quartz, nous avons également une non-linéarité du système.

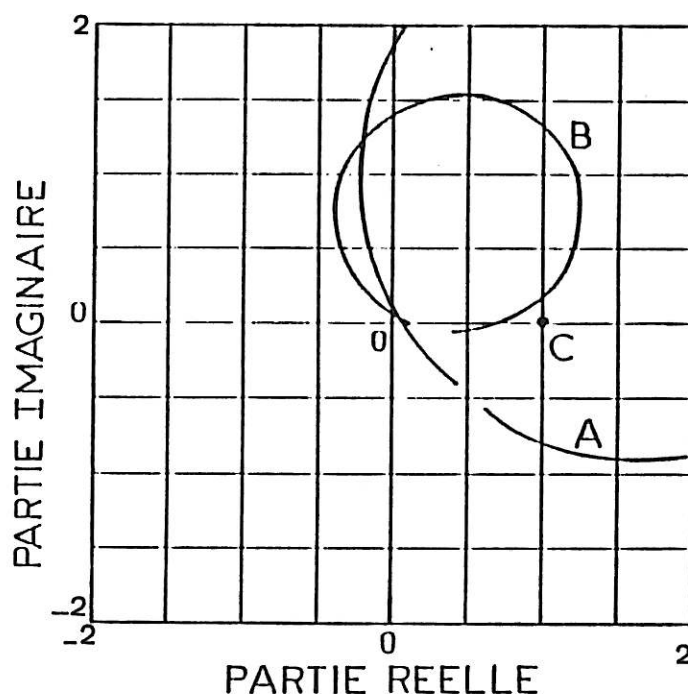


Fig3.8 : Gain en boucle ouverte de l'oscillateur. (A) quartz à l'air libre ; (B) quartz en contact avec l'électrolyte ; (C) point critique.

3.4.1.6. Effet de la résistance d'émetteur :

Comme nous travaillons en mode émetteur commun, ceci nous amène à étudier l'effet de la résistance branchée entre la masse et l'émetteur Z_E (notée R_3 dans le schéma de la figure 3.7).

La différence de potentiel à l'entrée est $(V_e - V_1)$, où V_1 est la différence de potentiel introduite par la résistance d'émetteur. Nous pouvons donc écrire :

$$V_1 = -Z_E g_m (V_e - V_1) \quad (3-19)$$

$$\text{d'où } V_1 = -\frac{Z_E g_m V_e}{1 + Z_E g_m} \quad (3-20)$$

Le potentiel de sortie est donc :

$$V_s = g_m \frac{Z_1 Z_2}{Z_s} \quad (3-21)$$

En remplaçant par la valeur de V_1 donnée par l'équation (3-13), nous déterminons la valeur du gain en boucle ouverte :

$$L' = \frac{V_s}{V_e} = -\frac{g_m Z_1 Z_2}{Z_s} \left(1 + \frac{Z_E g_m}{1 + Z_E g_m}\right) \quad (3-22)$$

D'après l'équation (3-22), nous pouvons dire que la présence de l'impédance Z_E augmente le module du gain L' .

3.4.2. Différentiateur :

Le différentiateur est réalisé en installant une bascule D à la sortie de chaque oscillateur dont les signaux de sortie s'écrivent $s_1(f_R)$ et $s_2(f_T)$ où f_R est la fréquence de l'oscillateur de référence et f_T la fréquence de l'oscillateur de travail. Le principe de fonctionnement du différentiateur peut être résumé de la manière suivante.

Au départ, les signaux $s_1(f_R)$ et $s_2(f_T)$ d'amplitude V_1 et V_2 sont en phase. A la sortie de la bascule, nous avons alors un signal continu d'amplitude V . Etant donné

que les deux signaux n'ont pas la même fréquence, un décalage croissant avec le temps apparaît entre eux. Quand les deux signaux deviennent en opposition de phase, le signal à la sortie de la bascule commute et devient nul. Nous obtenons ainsi à la sortie de la bascule un signal carré d'amplitude V et de fréquence T que nous allons déterminer.

3.4.2.1. Calcul de la période T du signal de sortie de la bascule :

Si t est le temps écoulé entre la position où les deux signaux $s_1(f_R)$ et $s_2(f_T)$ sont en phase, et la position où ils sont en opposition de phase, nous pouvons écrire :

$$t = \frac{n}{f_T} \quad (3-23)$$

où $\frac{n}{f_T}$ est la période de l'oscillateur de travail et n le nombre de périodes effectuées entre 0 et t .

Pendant ce temps, l'oscillateur de référence a fait $n + 1/2$ périodes ($\frac{1}{f_R}$).

$$t = \frac{n + 1/2}{f_R} \quad (3-24)$$

Des deux relations (3-23) et (3-24), nous pouvons déduire le nombre n de périodes T :

$$n = \frac{f_T}{2(f_R - f_T)} \quad (3-25)$$

A la sortie de la bascule, nous avons simplement une demi-période :

$$t = \frac{T}{2} \quad (3-26)$$

A partir des relations (3-23), (3-25) et (3-26), nous pouvons écrire :

$$T = \frac{1}{f_R - f_T} \quad (3-27)$$

Si f est la fréquence de la bascule ($f = \frac{1}{T}$), nous pouvons écrire :

$$f = |f_R - f_T| \quad (3-28)$$

La relation (3-28) montre qu'à la sortie de la bascule, nous obtenons un signal dont la fréquence est la valeur absolue de la différence entre les fréquences des deux oscillateurs.

Remarque :

Le signal à la sortie de la bascule est très bruité car le passage d'un état à l'autre de la bascule ne se fait pas, en général, d'une façon bien définie et il apparaît des commutations parasites des fréquences différentes de la fréquence f . Ces fréquences sont en général de l'ordre des fréquences f_R et f_T . L'installation d'un simple filtre passe-bas suffit pour réduire ce bruit.

3.4.3. Convertisseur :

Un convertisseur fréquence-tension est un dispositif électronique qui convertit une fréquence en une tension. Nous avons utilisé deux types de convertisseurs :

- a) Convertisseur de 100kHz de dynamique pour lequel on obtient 10V pleine échelle à la sortie (Teledyne 4710).
- b) Convertisseur de 10kHz de dynamique pour lequel on obtient 10V pleine échelle à la sortie (Teledyne 4708).

Le schéma complet du dispositif de mesure est représenté sur la figure (3.9).

Nous avons effectué la mesure du bruit de ce dispositif électronique par l'intermédiaire d'un analyseur de spectres à transformée de Fourier rapide (Hewlett Packard 5451C). La densité spectrale du bruit parasite est donnée sur la figure (3.10).

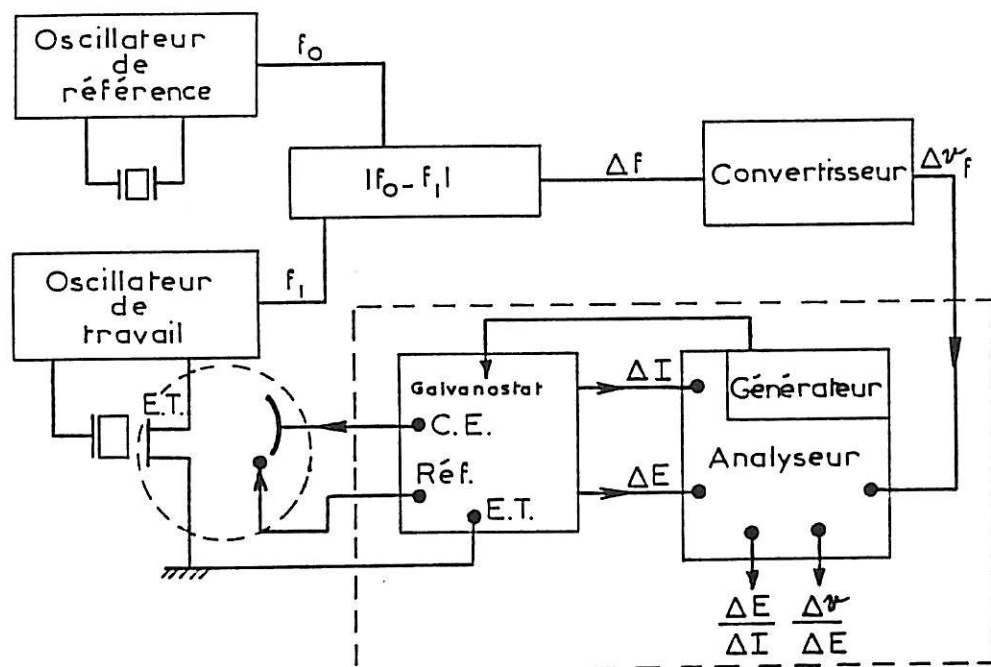


Fig 3.9 : Schéma complet du montage utilisé.

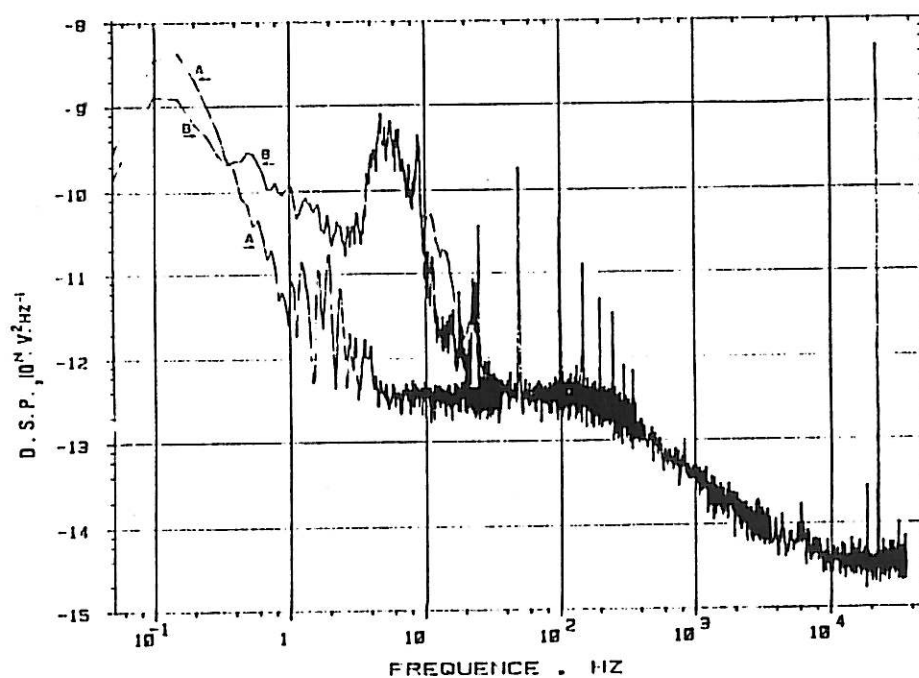


Fig3.10 : Densité spectrale du bruit parasite mesurée par l'intermédiaire d'un analyseur de spectre à transformée de Fourier rapide. (A) La lame de quartz à l'air libre ; (B) La lame de quartz en contact avec l'électrolyte.

Nous avons effectué deux mesures dans des conditions différentes :

- a) quartz de travail à l'air libre ;
- b) quartz de travail en contact avec l'électrolyte.

Nous avons obtenu la courbe représentée sur la figure (3.10). Nous pouvons remarquer que :

- 1) Dans la zone de fréquences 10^4 - 10^2 Hz, le niveau de bruit des deux courbes est de même ordre de grandeur et très faible (de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} V²/Hz). Ce bruit est dû au différentiateur car le convertisseur dans ce domaine est en dehors de sa dynamique.
- 2) Dans le domaine 10^2 à 1Hz, le niveau de bruit à l'air libre est plus faible que celui que l'on observe au contact avec l'électrolyte, de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-10} V²/Hz.
- 3) Pour des fréquences inférieures à 1Hz, le niveau de bruit est important (de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-8} Hz). Dans ce domaine de fréquences, nous avons remarqué que le quartz est très sensible à tous les phénomènes parasites de son entourage (courant d'air, vibrations des appareils, différents types de chocs avec le support du quartz, etc...). Ceci nous laisse à penser qu'il sera nécessaire de monter le quartz sur un support anti-vibratoire et de le mettre à l'abri des courants d'air dans le cas où l'on veut faire des mesures à basse fréquence.

Il semble donc que le bruit global est plus important au contact de l'électrolyte qu'à l'air libre. Ceci semble montrer une contribution du bruit venant de l'oscillateur. En effet les oscillateurs à quartz sont connus pour générer un bruit de niveau inversement proportionnel au facteur de qualité Q (ou Q^2 , Q^3) du cristal de quartz. Or, le contact avec l'électrolyte décroît fortement le facteur de qualité du quartz (quelquefois dans un rapport 1000) [87].

3.5. TESTS DES DISPOSITIFS

Avant de commencer les premières applications de la technique de mesure de la fonction de transfert masse-potentiel à l'électrochimie, nous avons effectué des tests sur l'ensemble du dispositif expérimental.

3.5.1. Test de l'ensemble différentiateur-convertisseur :

Dans cette partie, nous avons remplacé les deux oscillateurs par deux générateurs sinusoïdaux modulables en fréquence (Wavetek 275). La fréquence de l'un des deux générateurs est modulée par un signal $e(f)$ sinusoïdal et de fréquence f délivré par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert, et la fréquence de l'autre générateur est maintenue constante. Nous obtenons alors à la sortie du convertisseur un signal $s(f)$ (Fig3.11). En faisant un balayage de fréquence f de 10^2 à 10^{-3} Hz, nous avons mesuré la caractéristique dynamique $\frac{s(f)}{e(f)}$ de l'ensemble différentiateur-convertisseur (fig.3.12). Cette caractéristique dynamique montre que pour des fréquences supérieures à 10 Hz, des distorsions apparaissent sur la phase et le module de $\frac{s(f)}{e(f)}$. Ces distorsions disparaissent pour des fréquences inférieures à 10 Hz. Cette limitation, imposée par le convertisseur, limitera le domaine de fréquence utile de notre expérience.

3.5.2. Test de l'effet d'une dérive sur la caractéristique dynamique $\frac{s(f)}{e(f)}$:

Nous avons assimilé cette dérive à un signal qui varie linéairement avec le temps de façon croissante ou décroissante, en remplaçant les deux oscillateurs par deux générateurs sinusoïdaux modulables en fréquence. La fréquence de l'un des deux générateurs est modulée à la fois par un signal sinusoïdal $e(f)$ délivré par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert et par la dérive et la fréquence de l'autre générateur est maintenue constante. Nous avons mesuré la caractéristique dynamique de l'ensemble dans les cas suivants :

- 1) une fréquence fixe du générateur modulable supérieure à celle de l'autre générateur modulée par le générateur de l'analyseur ($f_R > f_T$), et une dérive croissante ;
- 2) $f_R > f_T$ et une dérive croissante ou décroissante ;
- 3) $f_R < f_T$ et une dérive croissante ou décroissante.

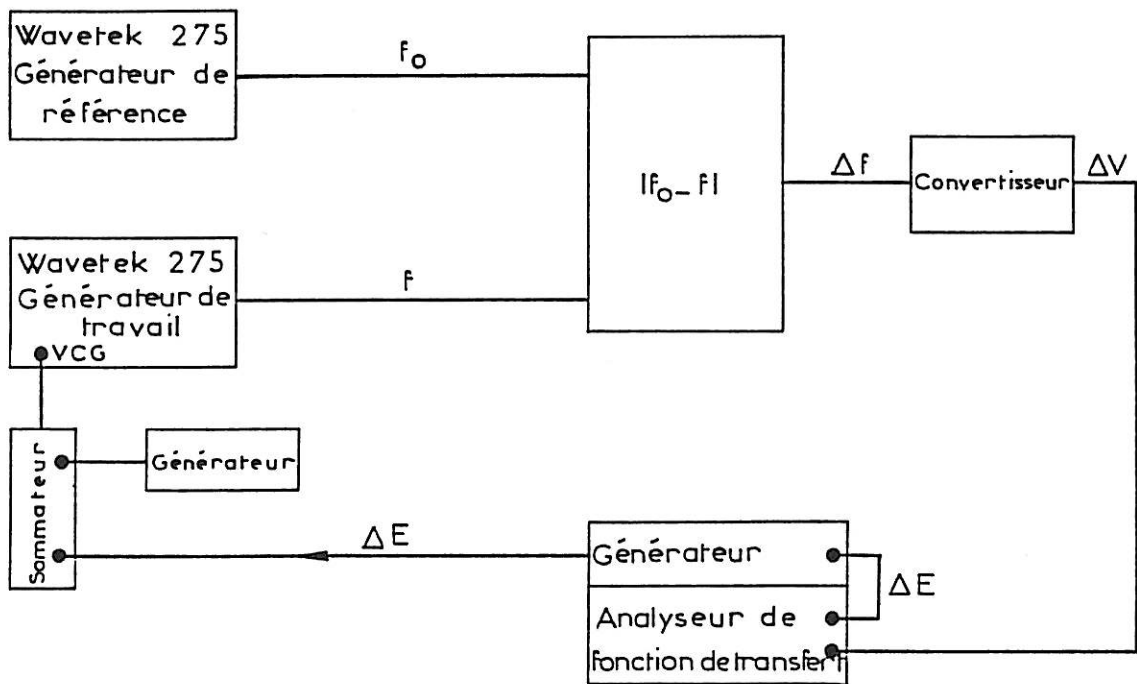


Fig3.11: Schéma du montage utilisé pour tester le système différentiateur-convertisseur.

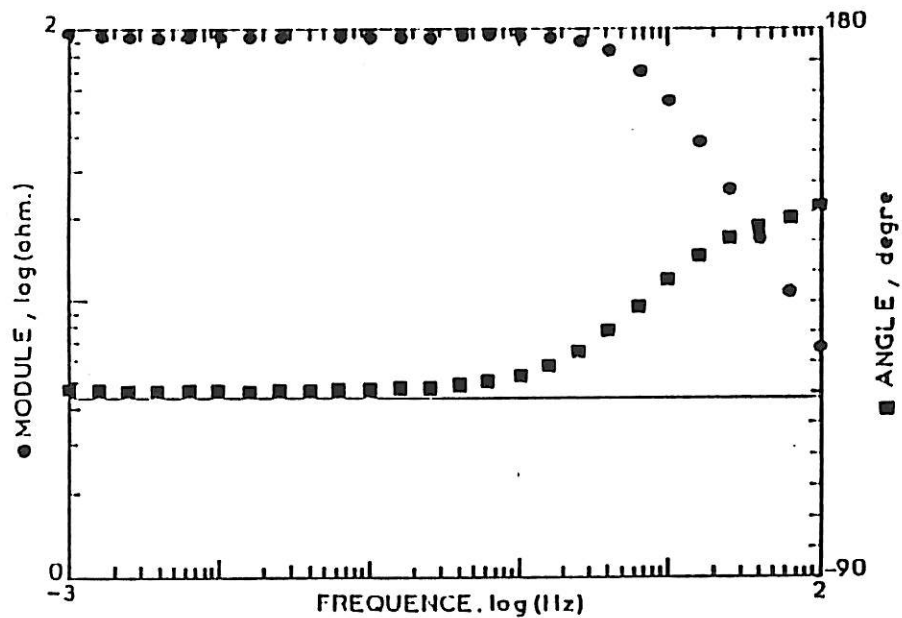


Fig3.12 : Caractéristique dynamique de l'ensemble différentiateur-convertisseur.

Nous avons tracé dans les quatre cas la caractéristique dynamique $\frac{s(f)}{e(f)}$ (fig.3.13) dans un domaine de fréquences $10^{-1}\text{Hz} \leq f \leq 10^2\text{Hz}$. L'examen de ces fonctions de transfert révèle l'existence d'un déphasage de π entre les deux cas. Ce déphasage provient du fait que la fréquence du différentiateur est la valeur absolue de la différence $|f_R - f_T|$.

- Si $f_R > f_T$ et pour une dérive croissante nous avons la différence $f_R - f_T$ qui croît avec le temps. Par contre, quand la dérive est décroissante, $f_R - f_T$ décroît avec le temps, ce qui explique le déphasage de π .

- Si $f_T > f_R$ et pour une dérive croissante, la différence $f_T - f_R$ décroît avec le temps. Si la dérive est décroissante, la différence $f_T - f_R$ croît, ce qui introduit un déphasage de π .

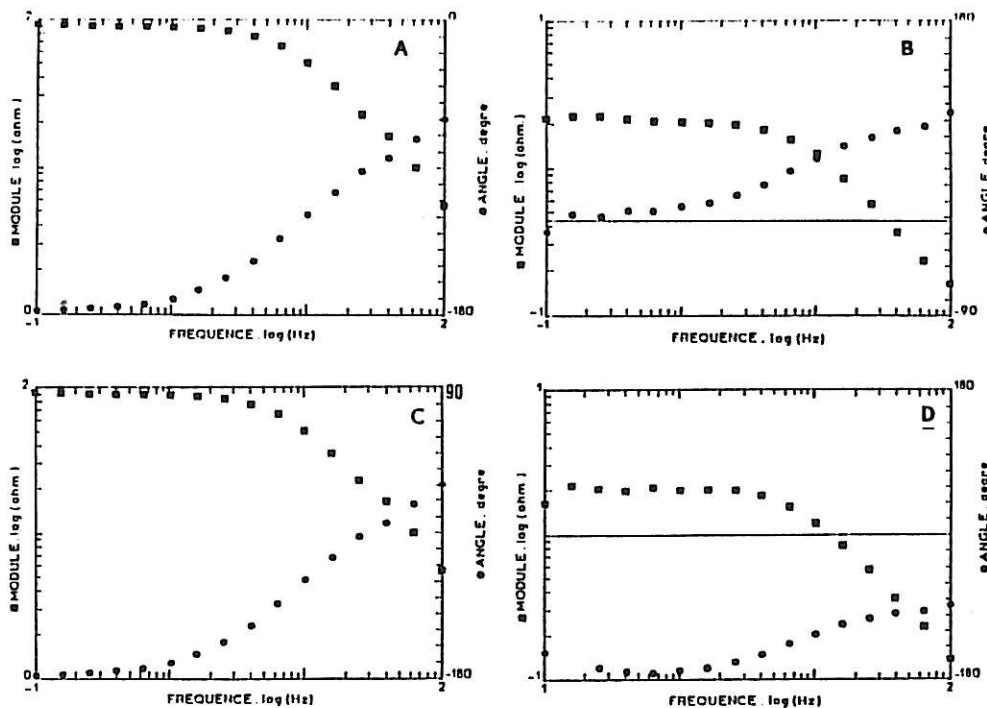


Fig3.13: Caractéristiques dynamiques du système différentiateur-convertisseur dans les cas suivants où f_R est la fréquence de référence, f_T la fréquence de travail et ΔV est la pente d'une rampe de potentiel simulant une dérive :

A : $f_R > f_T$ et $\Delta V > 0$

B : $f_R > f_T$ et $\Delta V < 0$

C : $f_R < f_T$ et $\Delta V > 0$

D : $f_R < f_T$ et $\Delta V < 0$

3.5.2.1. Effet d'une dérive forte sur les mesures des fonctions de transfert :

Nous imposons dans cette partie une dérive forte afin d'estimer l'erreur introduite par l'effet de la non-stationnarité. Nous utiliserons le même montage que précédemment, en introduisant une dérive qui croît relativement vite avec le temps, de l'ordre de $V = 16510^{-6}t$. Nous serons donc en dehors de la dynamique du convertisseur (10V) au bout de 11 minutes. Nous avons choisi un signal $e(t)$ d'amplitude efficace de l'ordre de 10% de l'amplitude de la dérive. A la sortie du convertisseur, nous avons obtenu le signal représenté par la figure (3.14). L'erreur introduite par cette dérive est donnée par la formule suivante proposée par C. Rakotomavo [75] :

$$\varepsilon_{Re} = \frac{1}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} a_1 \alpha_d t \sin \omega t dt \quad (3-29)$$

$$\varepsilon_{Im} = \frac{1}{T} \int_{t_i}^{t_i+T} a_1 \alpha_d t \cos \omega t dt \quad (3-30)$$

où ε_{Re} et ε_{Im} sont les erreurs sur les parties réelle et imaginaire.

Si T est la période du signal $e(f)$ et ΔE son amplitude, $a_1 = \frac{1}{\Delta E}$ et α_d est la vitesse de la dérive.

En intégrant les relations (3-29) et (3-30), nous avons alors :

$$\varepsilon_R = \frac{\alpha_d}{\omega \mid \Delta E \mid} \quad (3-31)$$

$$\varepsilon_I = 0 \quad (3-32)$$

Dans nos conditions expérimentales, nous avons $\Delta E = 0,16V$, $\alpha_d = 15,4 \text{ mV.s}^{-1}$, et à la fréquence 10^{-1} Hz , l'erreur introduite par la non-stationnarité est de l'ordre de 16%.

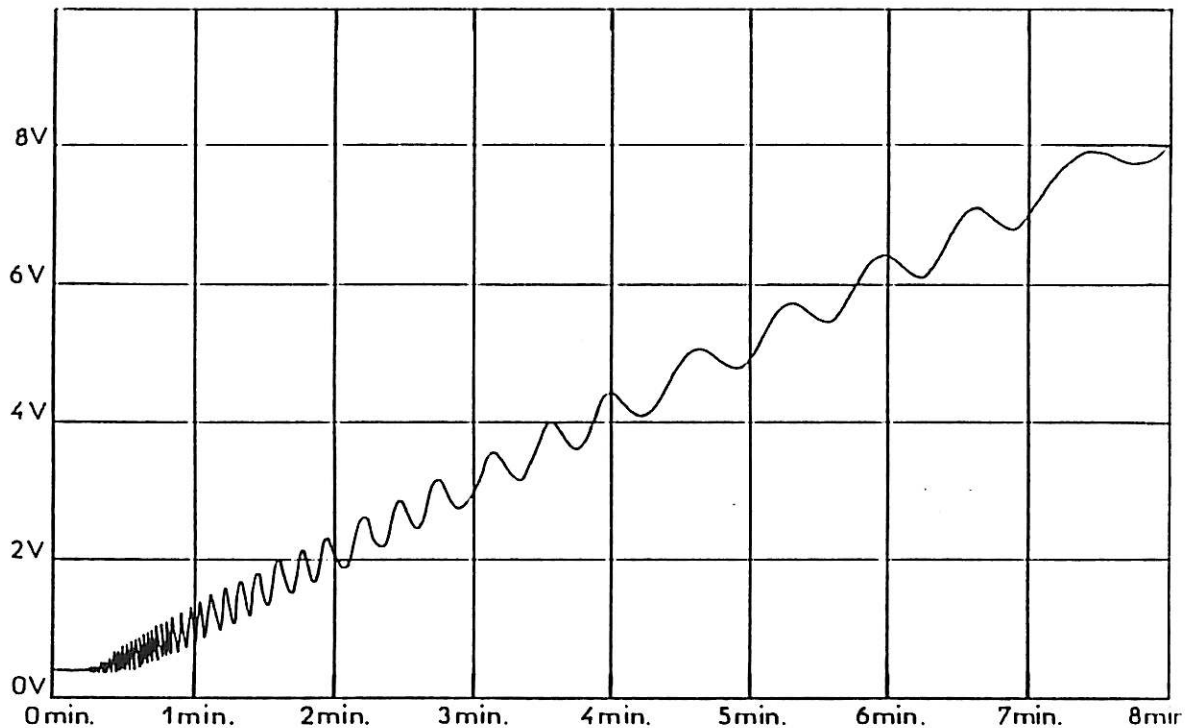


Fig 3.14 : Signal obtenu à la sortie du convertisseur dans le cas d'addition d'une dérive.

3.5.2.2. Effet d'un filtre passe-bande :

Afin d'éliminer la dérive due à la non-stationnarité, nous avons installé deux filtres identiques de même bande passante, la coupure basse fréquence étant choisie de façon à éliminer la dérive et la coupure haute fréquence de façon à éliminer le bruit parasite haute fréquence. Un des deux filtres est inséré à la sortie $s(f)$ de la chaîne de mesure, et l'autre à l'entrée du signal $e(f)$ délivré par le générateur de l'analyseur de fonction de transfert. La fonction de transfert $\frac{s(f)}{e(f)}$ est représentée sur la figure (3.15) où sont représentés le module $\left| \frac{s(f)}{e(f)} \right|$ et le déphasage en fonction de la fréquence. Nous pouvons remarquer l'existence d'un déphasage de l'ordre de trois degrés à la fréquence 10^{-1}Hz et une déformation du module de l'ordre de 1%.

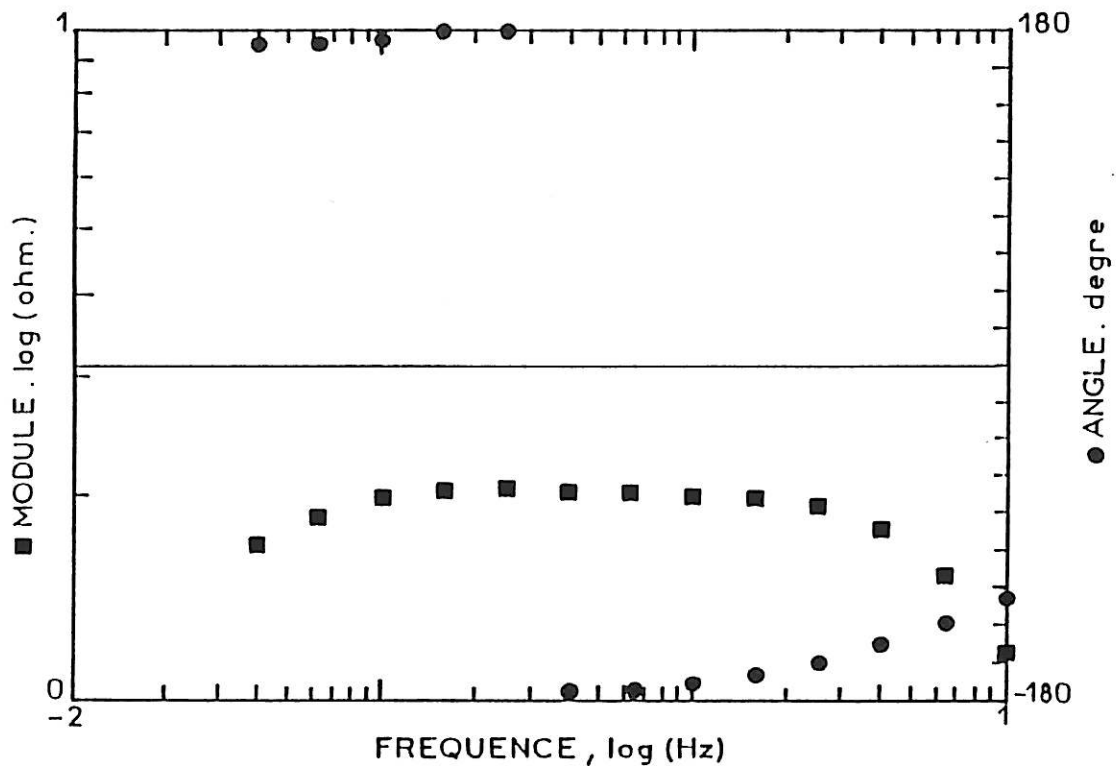


Fig 3.15 : Caractéristique dynamique de l'ensemble différentiateur-convertisseur dans le cas de l'utilisation d'un filtre passe-bande.

3.5.3. Etalonnage du système :

Dans la première partie, nous avons montré que l'équation de Sauerbrey est donnée par la relation :

$$\Delta f = \frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_Q c_{66} D}} \Delta m = \frac{2f_0^2}{\rho_Q V_Q} \Delta m$$

La sensibilité théorique de la technique est représentée par la relation :

$$\frac{\Delta f}{\Delta m} = \frac{2f_0^2}{\rho_Q V_Q}$$

Pour une lame de quartz de fréquence de résonance $f_0 = 6\text{MHz}$, la vitesse de propagation V_Q d'une onde acoustique est de l'ordre de $V_Q = 3340 \text{ m.s}^{-1}$, et la masse volumique du quartz est égale à $\rho_Q = 2650 \text{ kg.m}^{-3}$.

Dans ces conditions, la sensibilité théorique est de l'ordre de :

$$\frac{\Delta f}{\Delta m} = 0,081 \text{ Hz.cm}^2.\text{mg}^{-1}$$

Nous avons travaillé avec un convertisseur 100kHz, autrement dit il convertit une fréquence maximale $\Delta f_{\text{max}} = 10^5 \text{ Hz}$ en une tension $V_f = 10 \text{ V}$, d'où :

$$\frac{\Delta V_f}{\Delta f} = 10^{-4} \text{ Hz.V}^{-1}$$

La sensibilité théorique de la fonction de transfert masse-potentiel est donc égale à :

$$\frac{\Delta m}{\Delta V_f} = 12,34 \cdot 10^{-5} \text{ g.V}^{-1}.\text{cm}^{-2}$$

Remarque :

Cette sensibilité est théorique. En réalité, la surface active change d'une mesure à l'autre étant donné que le contact du quartz avec l'électrolyte s'effectue par l'intermédiaire d'un ménisque, ce qui nécessite une mesure de la sensibilité pour chaque manipulation.

3.5.3.1. Etalonnage de la variation de la fréquence de résonance avec les processus électrochimiques :

Nous effectuons en régime galvanostatique un dépôt de cuivre en milieu sulfate (H_2SO_4 0,5M + CuSO_4 0,5M) sur une des deux faces du quartz. Pour différents courants, nous obtenons la fréquence de résonance du quartz de travail, en mesurant la fréquence de l'oscillateur dans lequel il est inséré, en utilisant un fréquencesmètre. Nous calculons ensuite la sensibilité du quartz correspondante. Le diagramme obtenu est représenté par la figure (3.16). Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Courant (mA)	Pente (Hz.s ⁻¹)	Sensibilité (Hz.cm ² .mg ⁻¹)
0,7	95	0,096
0,15	25	0,119
0,05	11	0,142
0,7	95	0,096
1,4	180	0,092

A partir de ce tableau, nous pouvons remarquer que plus le courant est grand, plus la sensibilité expérimentale est proche de la sensibilité théorique. Ceci peut être expliqué :

- Pour les courants relativement élevés, nous obtenons un dépôt uniforme qui couvre presque la totalité de la surface de l'électrode, donc la surface de l'électrode constitue la surface active.
- Pour des courants faibles, le dépôt obtenu couvre partiellement cette surface, donc la surface active est inférieure à la surface de l'électrode. D'autre part, dans ce domaine de courant, on ne peut pas éliminer la contribution de la réduction de l'oxygène dissous qui augmente la sensibilité apparente.

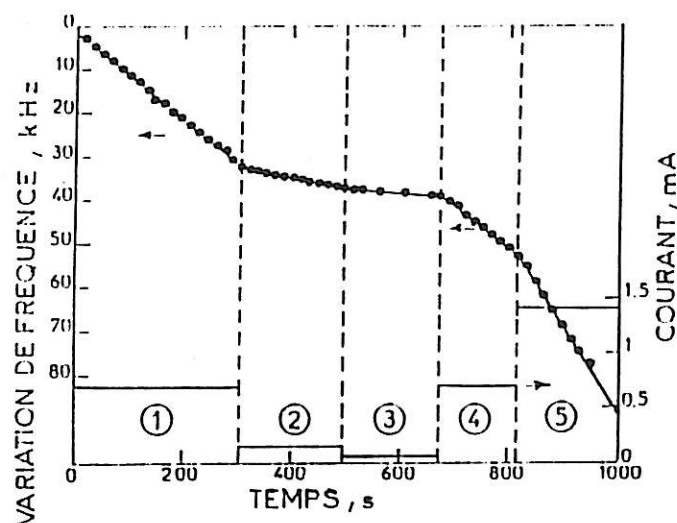


Fig3.16 : Variation de la fréquence de résonance du quartz à différents courants d'électrolyse pendant le dépôt de cuivre.

3.5.3.2. Etalonnage de la variation du potentiel à la sortie du convertisseur avec les processus électrochimiques :

Pour ce type d'étalonnage, nous avons successivement déposé et dissous le cuivre en milieu sulfate (H_2SO_4 0,5M + CuSO_4 0,5M). Le courant est fixé du côté cathodique ou anodique, et la variation au cours du temps de la masse de cuivre déposée ou dissoute est mesurée par l'intermédiaire d'un enregistreur $X(t)$. La courbe obtenue est représentée sur la figure (3.17) pour des courants anodique et cathodique de même valeur ($500\mu\text{A}$). La sensibilité expérimentale de la fonction de transfert masse-potentiel est de l'ordre de $13,06 \cdot 10^{-5} \text{g.V}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ pour une surface $s = 0,5\text{cm}^2$.

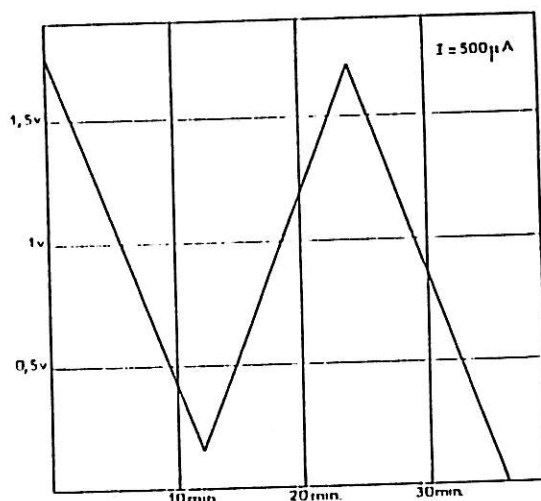


Fig 3.17 : Signal obtenu en fonction du temps à la sortie du convertisseur pour des courants successivement cathodique et anodique de valeur $-500\mu\text{A}$ et $+500\mu\text{A}$ respectivement.

Conclusions :

A partir des tests effectués précédemment, les précautions suivantes s'avèrent nécessaires :

- la vérification systématique du sens de la différence de fréquence existant entre la fréquence de résonance du quartz de travail et celle du quartz de référence.
- la prise en compte des erreurs introduites par la non-stationnarité du système électrochimique et les filtres passe-bande. Cependant, l'influence de ces erreurs ne dépasse pas 15% des valeurs mesurées (en basse fréquence).
- Pour chaque manipulation, il est indispensable d'enregistrer le signal à la sortie du convertisseur simultanément avec le reste des mesures effectuées.

**4. APPLICATION A L'ETUDE DE L'ELECTROCRISTALLISATION ET
DE LA DISSOLUTION DU CUIVRE**

Les phénomènes d'électrocristallisation et de dissolution des métaux par voie électrochimique sont connus depuis longtemps. Cependant, les étapes selon lesquelles, soit un ion hydraté présent dans un électrolyte parvient au stade d'atome métallique [76-78], soit un atome métallique parvient à l'état d'ion en solution [79-81], font encore l'objet de nombreuses publications. On admet aujourd'hui qu'en plus d'un transfert électronique, les étapes suivantes peuvent être distinguées :

Pour le premier type de processus :

- transport de l'ion dans la solution jusqu'à la limite de la double couche.
- adsorption sur l'électrode.
- diffusion superficielle vers un site de croissance.
- incorporation dans le réseau métallique.

Pour le deuxième type de processus :

- détachement d'un atome métallique du réseau.
- transformation de cet atome métallique en un état adsorbé.
- désorption de l'ion.
- transport de l'ion dans la solution en dehors de la double couche.

Suivant les conditions expérimentales, l'une ou l'autre de ces étapes peut donner la vitesse limitante du processus global.

Plusieurs techniques électrochimiques ont permis de mettre en évidence l'existence de ces différentes étapes comme par exemple la mesure de l'impédance, l'électrode à disque-anneau,... dans le cas de différents métaux (fer, argent, cuivre, or...).

En raison du fait que le dépôt et la dissolution du cuivre sont en général considérés comme obéissant à des mécanismes réactionnels relativement simples et assez bien connus, nous avons choisi le système cuivre/sulfate de cuivre en milieu acide sulfurique comme système-test et comme première application de la technique de mesure de la fonction de transfert masse-potentiel. De plus, le dépôt de cuivre par voie électrochimique permet de réaliser aisément des électrodes de travail en déposant le cuivre sur le quartz préalablement doré. Notre objectif est

ici de vérifier la faisabilité de la technique en comparant les résultats obtenus aux différents résultats trouvés antérieurement.

4.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans la littérature, l'électrocristallisation du cuivre est un processus considéré comme simple. Bockris admet par exemple que le mécanisme des réactions en milieu sulfurique s'effectue à l'interface en deux étapes successives :



où k_1 , k_{-1} , k_2 et k_{-2} représentent les constantes de vitesse des réactions supposées suivre des lois de Tafel :

$$k_i = k_i^\circ \exp b_i E \quad \text{et} \quad k_{-i} = k_{-i}^\circ \exp b_{-i} E$$

La réaction (4-2) se fait en général en deux étapes :

a) une étape d'adsorption dans le cas de dépôt et de désorption dans le cas de dissolution :



b) un processus de diffusion superficielle d'un atome adsorbé Cu_{ad} et d'incorporation de cet atome adsorbé en un site de croissance dans le cas du dépôt ou de la désorption du Cu_{ad} provenant d'un atome détaché d'un site actif :



Il est en général admis que la première réaction (4-1) est lente par rapport à la réaction (4-2).

4.2. ETUDE THEORIQUE

L'analyse bibliographique laisse penser que le mécanisme des réactions élémentaires qui gouvernent la dissolution anodique du cuivre peut s'écrire sous la forme :



et pour le dépôt cathodique du cuivre :



Dans le deuxième chapitre, nous avons étudié un modèle correspondant à une réaction de transfert de charge en deux étapes qui peut simuler les deux mécanismes ci-dessus. En tenant compte des constantes de vitesse (k_1, k_2) dans le cas de la dissolution et (k_{-1}, k_{-2}) dans le cas du dépôt les variations au cours du temps du taux de recouvrement θ de l'intermédiaire Cu^+ , du courant faradique I_F et de la masse échangée m obéissent aux équations suivantes :

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_1 (1 - \theta) - k_2 \theta \quad (4-7)$$

$$I_F = s F \varepsilon [k_1 (1 - \theta) + k_2 \theta] \quad (4-8)$$

$$\frac{dm}{dt} = A_1 \beta \frac{d\theta}{dt} - \varepsilon A k_2 \theta \quad (4-9)$$

où $\varepsilon = 1$ dans le cas de la dissolution du cuivre et $\varepsilon = -1$ dans le cas du dépôt du cuivre.

En introduisant ε dans les expressions trouvées dans le modèle traité dans le deuxième chapitre (transfert de charge en deux étapes), nous pouvons écrire tout d'abord l'impédance faradique Z_F sous la forme :

$$Z_F = \frac{2}{I_F} \left[\frac{j\omega\beta + k_1 + k_2}{(b_1 + b_2)j\omega\beta + 2(k_1b_2 + k_2b_1)} \right] \quad (4-10)$$

et ensuite la fonction de transfert masse-potentiel $\frac{\Delta m}{\Delta E}$ sous la forme :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{I_F}{2 \varepsilon F j\omega} \left[(j\omega\beta A_1 - \varepsilon A k_2) \frac{(b_1 - b_2)}{j\omega\beta + k_1 + k_2} - \varepsilon A b_2 \right] \quad (4-11)$$

Nous avons effectué des simulations par ordinateur des grandeurs Z_F et $\frac{dm}{dE}|_I$. Elles sont représentées sur la figure (2.3).

Etude asymptotique :

Nous nous limitons aux comportements limites de l'impédance faradique à des basses fréquences ($\omega \rightarrow 0$) et à des hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$).

- Comportement basse fréquence :

Tout d'abord dans le domaine des basses fréquences, l'impédance faradique se réduit à :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z_F = \frac{1}{I_F} \left[\frac{k_1 + k_2}{k_1b_2 + k_2b_1} \right] \quad (4-12)$$

Cette limite n'est pas autre chose que la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire $\frac{\Delta I}{\Delta E}$).

Pour le comportement limite de la fonction de transfert masse-potentiel dans le domaine des basses fréquences, nous effectuons un développement limité en considérant ω faible ; nous obtenons alors [85] :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}|_{\omega \rightarrow 0} = \frac{I_F}{2\varepsilon F} \left[\frac{\beta(b_1 - b_2)}{k_1 + k_2} (A_1 - \frac{\varepsilon A k_2}{k_1 + k_2}) - \frac{A}{2j\omega F R_p} \right] \quad (4-13)$$

Nous pouvons écrire cette expression sous la forme :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E}|_{\omega \rightarrow 0} = R - \frac{A}{2j\omega F R_p} \quad (4-14)$$

où :

$$R = \frac{I_F}{2\varepsilon F} \left[\frac{\beta(b_1 - b_2)}{k_1 + k_2} \left(A_1 - \frac{\varepsilon A k_2}{k_1 + k_2} \right) \right] \quad (4-15)$$

Nous remarquons que la partie réelle R dépend de la masse atomique de l'intermédiaire A_1 , de la masse atomique du substrat A et des différentes constantes cinétiques (b_1, b_2, k_1, k_2) . Si ces constantes peuvent être obtenues grâce à la mesure d'impédance, par une technique de fitting par exemple, nous pouvons identifier la nature chimique de l'intermédiaire à partir de sa masse atomique A_1 .

Cas particuliers :

La partie réelle R peut être simplifiée dans certains domaines de potentiel, nous pouvons écrire :

- Dans le domaine de potentiel où $k_1 \ll k_2$:

L'expression (4-15) devient dans ce cas :

$$R \sim s \frac{k_1}{k_2} \beta(b_1 - b_2) (A_1 + \varepsilon A) \quad (4-16)$$

Dans ce domaine de potentiel, le taux de recouvrement θ peut s'écrire :

$$\theta = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \sim \frac{k_1}{k_2} \quad (4-17)$$

A partir de (4-16) et (4-17), nous pouvons écrire :

$$R \sim s \beta(b_1 - b_2) (A_1 + \varepsilon A) \theta \quad (4-18)$$

- Dans le domaine de potentiel où $k_2 \ll k_1$:

R peut être simplifié de la manière suivante :

$$R \sim s \frac{k_2}{k_1} \beta(b_1 - b_2) A_1 \quad (4-19)$$

En tenant compte de la valeur du taux de recouvrement θ , nous pouvons écrire :

$$R \sim \beta s (1 - \theta) (b_1 - b_2) A_1 \quad (4-20)$$

Nous remarquons que lorsque $A_1 > A$ la quantité R a le même signe que $(b_1 - b_2)$, quelque soit le domaine de potentiel considéré.

- *Comportement haute fréquence :*

Dans le cas des hautes fréquences, nous avons pour l'impédance faradique Z_F :

$$Z_F = \frac{2}{i\omega F (b_1 + b_2)} \quad (4-21)$$

Cette limite est égale à la résistance de transfert de charge R_t et la fonction de transfert $\frac{d m}{d E}$ tend vers zéro :

$$\left. \frac{\Delta m}{\Delta E} \right|_I \omega \rightarrow \infty = 0 \quad (4-22)$$

4.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Afin de vérifier que le dépôt et la dissolution du cuivre ne dépendent pas de la nature du substrat et s'effectuent suivant les mêmes mécanismes réactionnels aussi bien sur une électrode de cuivre massif que sur du cuivre déposé électrolytiquement, dans un premier temps nous avons effectué des mesures d'impédance sur une électrode de cuivre massif polycristallin. Nous avons mesuré l'impédance de l'électrode pour différents courants anodiques et cathodiques pour étudier le type de réaction qui se déroulent à l'interface en milieu acide (CuSO_4 0.5M + H_2SO_4 0.5M). Pour éviter les limitations possibles par le transport de l'ion Cu^{2+} vers ou à partir de l'électrode, nous nous sommes limités à de faibles valeurs du courant.

4.3.1. Mesure de l'impédance d'une électrode de cuivre massif :

Les mesures de l'impédance ont été réalisées sur une électrode de cuivre massif polycristallin en forme de disque (Johnson Matthey 99,9%) de surface $0,2 \text{ cm}^2$ dans une cellule cylindrique de volume 300 cm^3 utilisant une grille de platine comme contre-électrode. L'électrode de référence est au sulfate saturé à double compartiment (Tacussel RDJ/S10).

La dissolution anodique et le dépôt cathodique sont effectués en régime galvanostatique pour de faibles courants (inférieurs à $500 \mu\text{A}$) (Fig 4.1). Dans les deux cas, la mesure d'impédance contient une boucle capacitive dans le domaine de fréquence de 10kHz à 1Hz qui peut correspondre à la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de la double couche (on trouve une valeur de 86Ω dans le cas d'un dépôt en courant $200 \mu\text{A}$ et 34Ω dans le cas de la dissolution en même courant). par contre, dans le domaine de fréquence de 1Hz à 10mHz , nous avons dans le cas de la dissolution une boucle selfique et dans le cas du dépôt une boucle capacitive semblant correspondre à la relaxation d'un intermédiaire adsorbé. Ces résultats sont en accord avec les résultats publiés antérieurement [82-84] et confirment le mécanisme réactionnel proposé précédemment (eqs.(4-3), (4-6)).

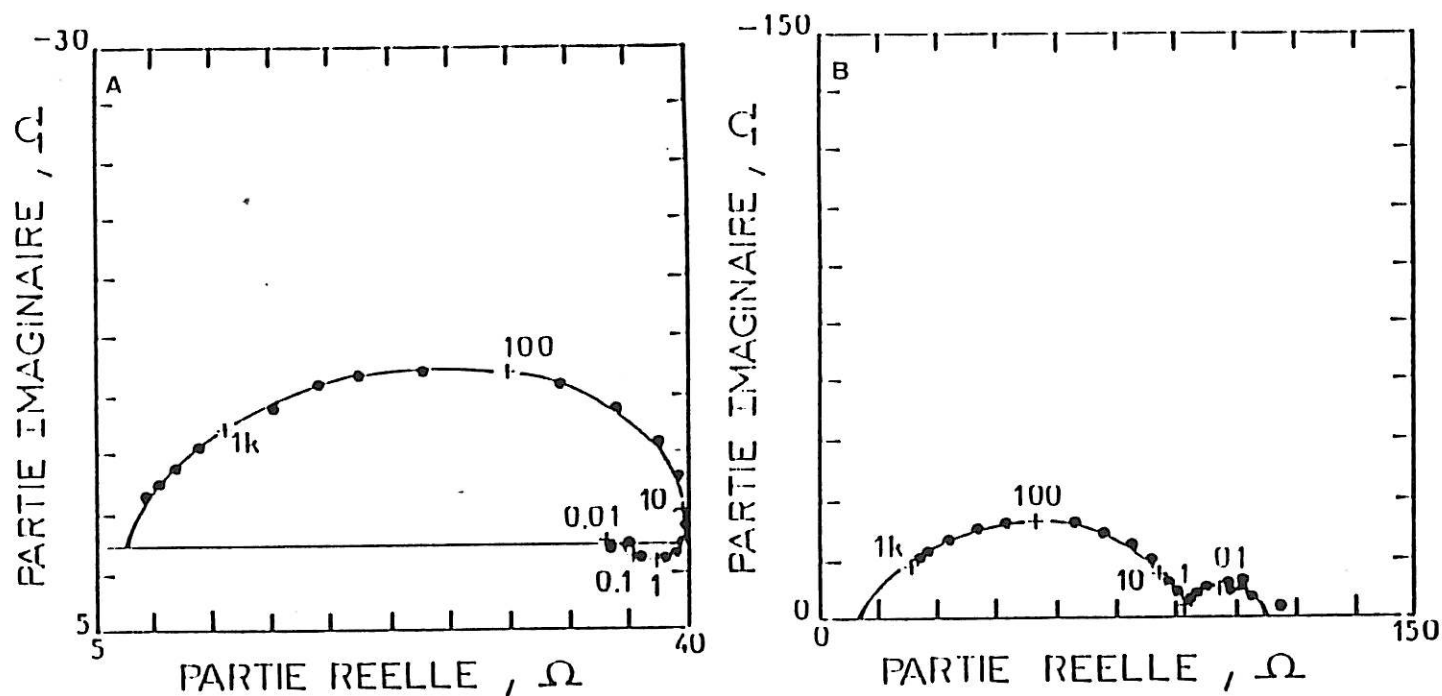


Fig.4.1 : Diagrammes tracés dans le plan complexe de l'impédance mesurée de 10kHz à 10mHz d'une électrode de cuivre massif mesurée dans le cas de la dissolution (A) et du dépôt (B) à $I = \pm 200\mu\text{A}$.

4.3.2. Mesure de l'impédance de l'électrode de la lame de quartz :

Dans cette partie nous utilisons une des électrodes du cristal de quartz comme électrode de travail et la cellule électrolytique en double U spécialement prévue pour cet usage (fig.3.1).

Notons que la mesure de l'impédance s'effectue simultanément avec la mesure de la fonction de transfert.

Les diagrammes d'impédances obtenus sont représentés sur la figure (4.2). Nous remarquons que dans le domaine de fréquence (1Hz à 10mHz), la deuxième boucle capacitive ou selfique qui correspond à la relaxation d'un intermédiaire de réaction apparaît d'une manière moins nette que dans le cas de l'électrode de cuivre massif. Ceci peut être dû à une non-linéarité du système car dans le cas d'une électrode de cuivre massif l'amplitude du signal perturbateur est de 1mV ou 10mV, or dans le cas de l'électrode de quartz cette amplitude est de l'ordre de 50mV qui représente l'amplitude minimale pour obtenir la fonction de transfert masse-potential avec une précision raisonnable. Des perturbations peuvent également être apportées à ces potentiels par la réduction de l'oxygène qui ne peut pas être éliminée complètement par barbotage d'un gaz inerte à cause de la géométrie de la cellule. D'ailleurs, à des courants plus faibles (inférieurs à 100 μ A anodiques ou cathodiques), la mesure d'impédance est pratiquement impossible. Dans ce domaine, le courant de réduction d'oxygène devient prépondérant et la convection naturelle qui assure son transport gêne considérablement les mesures.

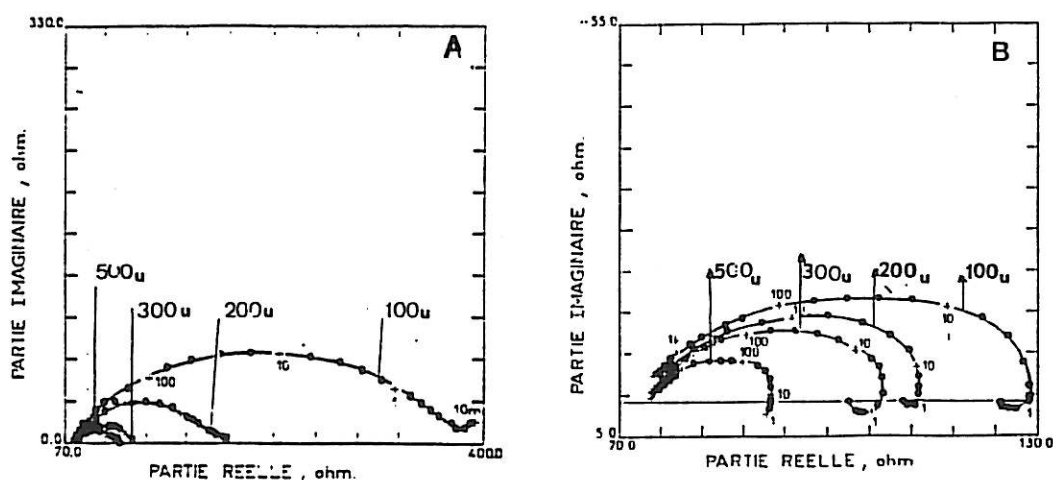


Fig4.2: Diagrammes d'impédances mesurées de 10kHz à 10mHz dans le cas du dépôt (A) et de la dissolution (B) du cuivre sur une électrode de quartz pour plusieurs valeurs de courants.

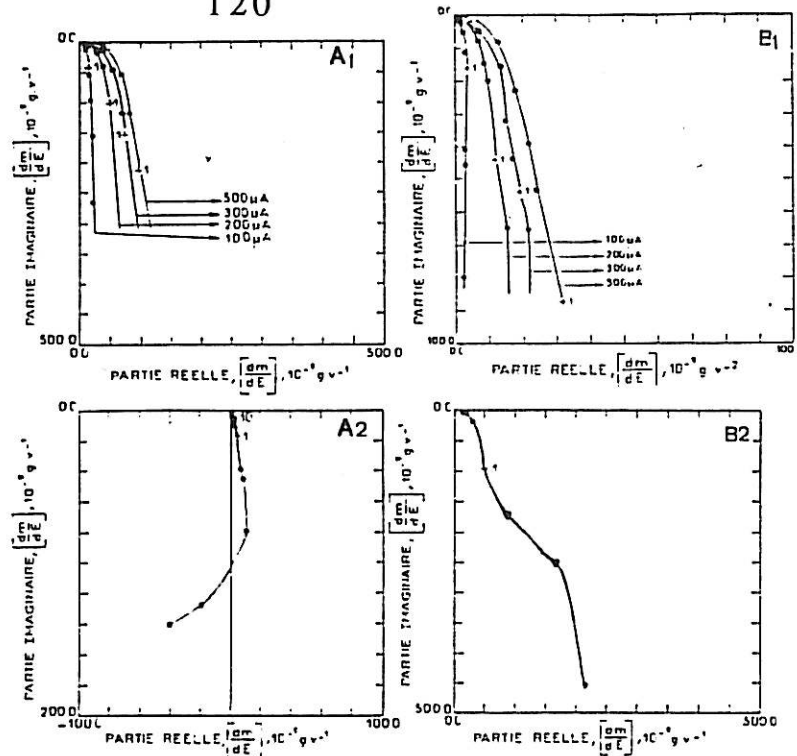


Fig 4.3 : Diagrammes de la fonction de transfert masse-potentiel mesurés de 10Hz à 1Hz pour le dépôt (A1) et la dissolution (B1) du cuivre sur une électrode de quartz. Les diagrammes (A2) et (B2) sont relatifs à la fonction de transfert masse-potentiel mesurée lors du dépôt et de la dissolution de 10Hz à 10mHz.

Nous remarquons que la résistance de l'électrolyte est de l'ordre de 74Ω dans le cas de la cellule en double U au lieu de $7,4\Omega$ dans le cas de la cellule cylindrique. Cette augmentation considérable de la résistance de l'électrolyte est certainement due d'une part à l'écrasement des lignes de courant imposé par la géométrie de la cellule (rétrécissement du haut de la cellule) utilisée dans le cas de l'électrode de quartz, et d'autre part à la position de l'électrode de référence qui est située en dehors de la direction principale des lignes de courant existant entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

4.3.3. Mesure de la fonction de transfert masse-potentiel :

La mesure de la fonction de transfert masse-potentiel a été effectuée dans le cas d'un dépôt cathodique et ensuite dans le cas d'une dissolution anodique dans un domaine de fréquence 10Hz à 10mHz.

Il est nécessaire de préciser que la fonction de transfert masse-potentiel mesuré est $\frac{dm}{dV} \big|_I$ et celle calculée dans le modèle est $\frac{dm}{dE} \big|_I$ sachant que E est la

différence de potentiel aux bornes de l'interface. La grandeur V est la différence de potentiel existant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. A partir du circuit équivalent qui schématise l'interface électrochimique (fig.2.1), nous pouvons écrire :

$$V = E + R_e I \quad (4-23)$$

$$\text{or } E = (Z_F // C_d) I \quad (4-24)$$

où $Z_F // C_d$ représente l'impédance de l'interface obtenue par la mise en parallèle de l'impédance faradique Z_F et de la capacité de double couche C_d .

$$\text{alors } V = (Z_F // C_d + R_e) I \quad (4-25)$$

Pour une perturbation sinusoïdale ΔE , nous avons :

$$\Delta E = \frac{(Z_F // C_d)}{R_e + Z_F // C_d} \Delta V \quad (4-26)$$

Dans ces conditions, la fonction de transfert masse-potentiel s'écrit :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_I = \left(\frac{dm}{dV} \Big|_I \right) \times \left(\frac{R_e + Z_F // C_d}{Z_F // C_d} \right) \quad (4-27)$$

Dans le cas où la résistance d'électrolyte est très faible devant l'impédance ($Z_F // C_d$), on peut négliger ce terme correctif. On aura alors :

$$\frac{dm}{dV} \Big|_I \approx \frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_I \quad (4-28)$$

Dans notre cas, la résistance d'électrolyte est du même ordre de grandeur que l'impédance mesurée. Nous avons corrigé les résultats trouvés expérimentalement de façon à tracer directement les fonctions de transfert théorique $\frac{dm}{dE} \Big|_I$ comparables aux modèles proposés. Après avoir effectué cette correction, les diagrammes sont représentés dans le plan complexe (fig.4.3). Nous avons constaté que la partie réelle croît dans le même sens que le courant imposé par le galvanostat. Nous avons également constaté l'apparition d'une distorsion dans les deux cas dans le domaine des basses fréquences (entre 100mHz et 10mHz) : pour le dépôt cathodique il y a une déviation du diagramme vers la droite, et pour la dissolution le diagramme est dévié vers la gauche. Ceci pourrait s'expliquer par

une déformation du diagramme due à la présence d'une rampe de potentiel pendant la mesure (voir partie expérimentale). Cependant, une autre interprétation peut être proposée en associant cette déformation à une limitation due au transport de matière, soit de l'oxygène soit de l'ion réactif en solution. En effet, les résultats expérimentaux obtenus sont très proches des résultats simulés lors de l'étude du modèle traité au deuxième chapitre (transfert de charge à deux étapes limité par la diffusion d'une espèce active). Dans l'incertitude sur l'origine de cette déformation, nous nous limiterons à l'étude de la fonction de transfert masse-potentiel aux fréquences supérieures à 100mHz.

Dans le domaine des fréquences allant de 10Hz à 100mHz, l'influence du transport de matière est négligeable et l'on peut interpréter les résultats expérimentaux dans le cadre du modèle de transfert de charge en deux étapes. Dans ces conditions, la fonction de transfert masse-potentiel trouvée précédemment (4-13) reste valable et nous pouvons alors écrire :

$$j\omega \frac{\Delta m}{\Delta E} = \frac{I_F}{2eF} [(j\omega\beta A_1 - \varepsilon A k_2) \frac{(b_1 - b_2)}{j\omega\beta + k_1 + k_2} - \varepsilon A b_2]$$

Nous avons tracé également dans le plan complexe (fig. 4.4) la fonction $j\omega \cdot \frac{\Delta m}{\Delta E}$ qui a la forme d'un demi-cercle à peu près centré sur l'axe des réels. L'intersection avec l'axe des réels pour des fréquences élevées nous donne :

$$j\omega \frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{I_F}{2eF} (A_1 (b_1 - b_2) - \varepsilon A b_2) \quad (4-29)$$

A partir de cette relation, nous pouvons obtenir les constantes de Tafel b_2 et b_{-2} .

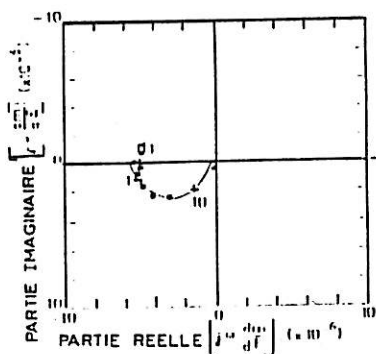


Fig 4.4 : Diagrammes de la fonction $j\omega \frac{\Delta m}{\Delta E}$ dans le plan complexe de 10Hz à 10mHz.

Dans le domaine des basses fréquences, l'intersection donne :

$$j\omega \frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_{\omega \rightarrow 0} = - \frac{A}{2F R_p} \quad (4-30)$$

ce qui correspond à la valeur de la partie imaginaire pour les basses fréquences de $\frac{dm}{dE}$ obtenue dans le cas du dépôt et de la dissolution du cuivre.

Les résultats expérimentaux sont donnés sous la forme des deux tableaux I et II où les parties réelle et imaginaire de la fonction de transfert masse-potentiel mesurée expérimentalement $\frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_I$ et la quantité $\frac{A}{2F R_p}$ calculée à partir de la limite basse fréquence de l'impédance y sont portées pour comparaison. Cette dernière quantité obtenue à partir de Z_F et la partie imaginaire de la fonction de transfert $\frac{dm}{dE}$ étant du même ordre de grandeur, nous pouvons affirmer la cohérence de notre méthode de mesure. Nous avons tracé la fonction $\frac{A}{2F R_p \omega}$ en fonction du courant de dépôt de cuivre, ainsi que les parties réelle et imaginaire de la fonction de transfert à 1Hz en fonction des courants de dépôt de cuivre (fig. 4.4).

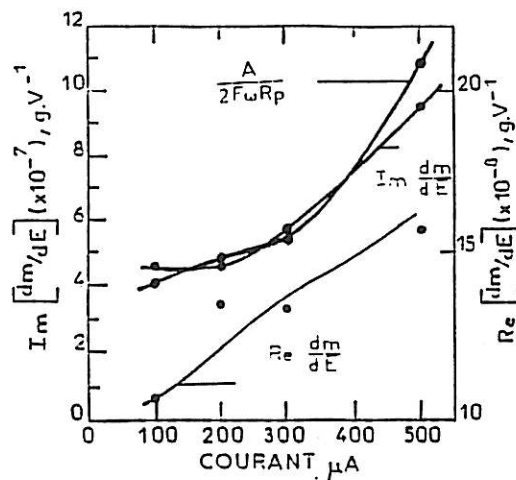


Fig 4.4 : Partie réelle et partie imaginaire à 1Hz de la fonction de transfert masse-potentiel en fonction du courant de dépôt ainsi que la fonction $\frac{A}{2F R_p \omega}$ à 1Hz.

Etant donné la limitation du courant par le transport de matière qui est rapidement obtenu dès que le courant augmente, nous ne pouvons pas atteindre dans ce cas les conditions expérimentales pour lesquelles $k_2 \gg k_1$ ou $k_1 \gg k_2$ où la partie réelle R (eq.(4-15)) permettrait d'apporter de façon simple des informations sur le taux de recouvrement et la masse atomique de l'adsorbat intermédiaire en dehors d'une technique d'identification des paramètres cinétiques à partir de l'impédance (voir eqs.(4-18) et (4-20)).

Conclusion :

A partir de cette première application, nous pouvons dire que non seulement cette technique est en accord avec les résultats trouvés par d'autres techniques (mesure d'impédance, électrode disque-anneau...), mais elle pourrait apporter des précisions sur la nature chimique des intermédiaires formés au cours d'un dépôt ou d'une dissolution (en particulier masse atomique, taux de recouvrement). La partie imaginaire dans ce cas reste sans grand intérêt, mais néanmoins elle nous permet de vérifier la cohérence des informations obtenues à partir de la mesure de la fonction de transfert de masse avec les autres informations déduites des autres techniques (courbe courant-potentiel ou mesure d'impédance,...).

TABLEAU II

(	Im	:	R _e	:	R _p	:	A/2 F _{0R} ^p	:	Re($\frac{\Delta E}{\Delta V}$)	:	Im($\frac{\Delta E}{\Delta V}$)	:	$\frac{\Delta m}{\Delta V_f}$	:	Re($\frac{\Delta m}{\Delta V}$)	:	Im($\frac{\Delta m}{\Delta V}$)	:	Re($\frac{\Delta m}{\Delta E}$)	:	Im($\frac{\Delta m}{\Delta E}$)	)
(	μA	:	Ω	:	Ω	:	Hz ⁻¹ . Ω ⁻¹	:		:		:	10 ⁻⁵ g.v ⁻¹	:	10 ⁻⁷ g.v ⁻¹	:	10 ⁻⁷ g.v ⁻¹	:	10 ⁻⁷ g.v ⁻¹	:	10 ⁻⁷ g.v ⁻¹	)
(	100	:	78.9	:	130.7	:	4.01	:	2.14 10 ⁻³	:	9.37 10 ⁻³	:	3.13	:	0.67	:	2.93	:	1.07	:	4.69	)
(	200	:	75.3	:	108	:	4.85	:	2.32 10 ⁻³	:	10.09 10 ⁻³	:	3.41	:	0.79	:	2.93	:	1.34	:	4.97	)
(	300	:	75.7	:	97.1	:	5.39	:	2.41 10 ⁻³	:	10.18 10 ⁻³	:	3.10	:	0.75	:	3.16	:	1.33	:	5.62	)
(	500	:	75.4	:	48.2	:	10.87	:	1.60 10 ⁻³	:	9.80 10 ⁻³	:	3.87	:	0.62	:	3.79	:	1.59	:	9.72	)

**5. ETUDE DE L'OXYDATION DE L'OR A PARTIR DE LA FONCTION
DE TRANSFERT MASSE-POTENTIEL**

Le mécanisme de l'oxydation de l'or en milieu acide ou basique est très complexe et relativement mal connu jusqu'à maintenant bien qu'une abondante littérature ait été publiée sur le sujet.

Différentes approches ont été proposées dans le but d'éclaircir ce mécanisme dans plusieurs milieux. Il est connu que l'or est parmi les métaux les plus délicats à étudier à cause de sa sensibilité extrême aux impuretés existant dans l'électrolyte. Nous avons effectué l'étude de l'oxydation de l'or en milieu acide sulfurique en plusieurs étapes.

Nous avons d'abord utilisé la voltamétrie cyclique et la mesure d'impédance sur l'or massif et en second lieu nous avons effectué l'étude d'une électrode d'or évaporé sur une des faces d'un cristal de quartz par les mêmes techniques et en utilisant les techniques issues de l'électrochimie sur le quartz vibrant : les diagrammes et les fonctions de transfert masse-potentiel. Avant de présenter un modèle de l'oxydation de l'or et de donner les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, nous présentons une analyse bibliographique des différents résultats trouvés antérieurement sur ce sujet.

5.1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Les principales études réalisées sur l'oxydation de l'or ont été effectuées dans différents milieux à partir de la voltamétrie cyclique. Cette technique a révélé que l'oxydation de l'or dans un milieu aqueux se fait en plusieurs étapes qui conduisent à une couche d'oxyde obtenue par l'adsorption successive d'ions OH^- provenant de l'eau contenue dans le milieu électrolytique. Ce film d'oxyde, une fois formé, isole la surface et l'électrode devient pratiquement bloquante.

La plupart des travaux qui ont été réalisés ont eu pour but de déterminer la structure et la composition chimique de cette couche dans le cas où l'or est polycristallin ou monocristallin. Sur les électrodes polycristallines les travaux effectués par A. ARVIA et al ont porté principalement sur l'influence du milieu extérieur (pH, température, changement de la vitesse de balayage du potentiel,...) sur la structure de cette couche d'oxyde [88-93].

Les effets se traduisent en général sur le voltampérogramme de la manière suivante :

- La symétrie entre la partie anodique et la partie cathodique du courant du voltampérogramme augmente avec la température.

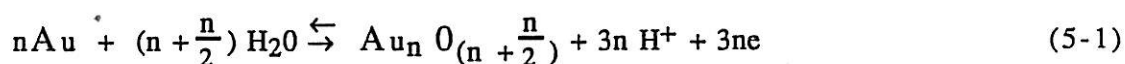
- Si V_{pc} et I_{pc} sont le potentiel et le courant du pic cathodique et ϑ la vitesse de balayage du potentiel, le rapport $\frac{V_{pc}}{\log \vartheta}$ varie linéairement avec le rapport $\frac{I_{pc}}{\vartheta}$.

- Quelque soit la vitesse de balayage la charge de la partie correspondant au courant cathodique reste relativement constante.

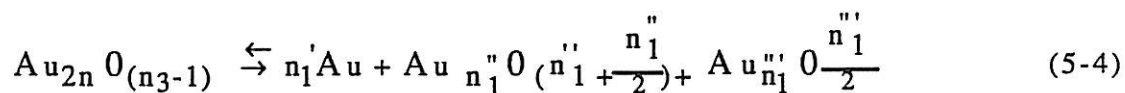
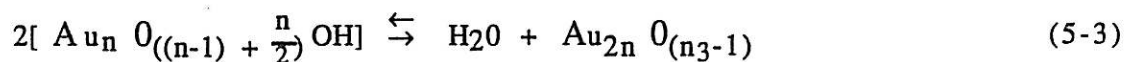
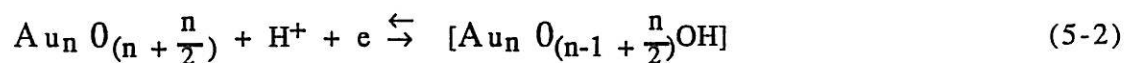
En général les réactions cathodiques sont pratiquement irréversibles.

Ceci a permis à A.ARVIA et al. de proposer deux hypothèses pour expliquer le mécanisme réactionnel de l'oxydation de l'or dans les milieux aqueux. Il est admis actuellement que les espèces d'oxyde présentent à la surface sont en général en relation avec la formule stoechiométrique $Au_nO_{(n+\frac{n}{2})}$ où n est limité par le nombre total des atomes métalliques actifs de la surface [94].

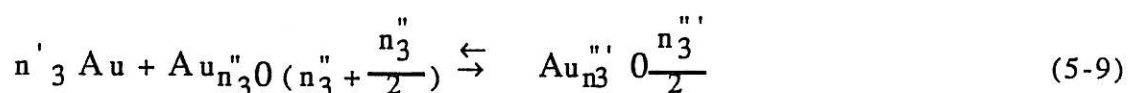
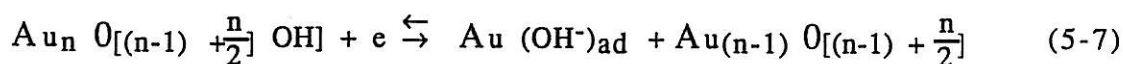
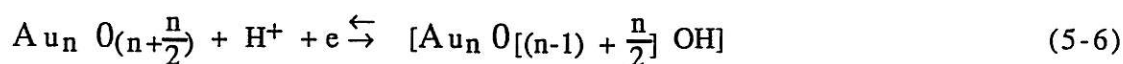
La réaction globale est donnée par l'équation :



La première hypothèse de mécanisme détaillé suivant laquelle des atomes d'or nAu se transforme en oxyde $Au_nO_{(n+\frac{n}{2})}$ ou vice-versa est de la forme :



la deuxième hypothèse de mécanisme est de la forme :



dans lesquels

$$n'_1 + n'_2 + n'_3 = 2n$$

$$n'_1 + \frac{n''_1}{2} + \frac{n'''_1}{2} = 3n-1$$

$$n'_2 + n''_2 + n'''_2 = n-1$$

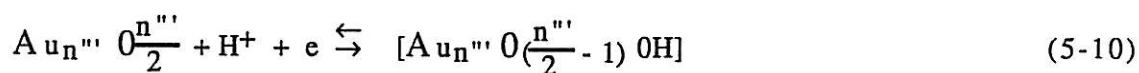
$$n'_3 + \frac{n''_3}{2} + \frac{n'''_3}{2} = n-1 + \frac{n}{2}$$

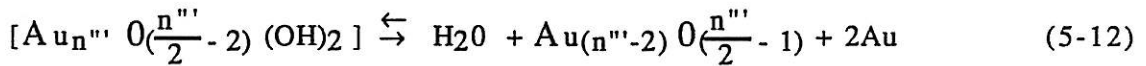
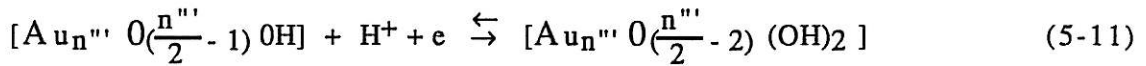
et

$$n'_3 + \frac{n''_3}{2} = \frac{n'''_3}{2}$$

$$n'_3 + n''_3 = n'''_3$$

Les deux hypothèses font intervenir l'espèce $Au_n O_{\frac{n}{2}}$. Celle-ci se réduit électrochimiquement par un processus complexe selon les étapes suivantes :

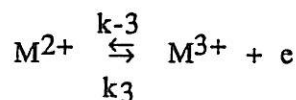




A.ARVIA a considéré que l'influence de l'orientation cristallographique de l'électrode d'or sur la formation de l'oxyde est mineure. Néanmoins A.HAMELIN et al ont remarqué que le comportement de l'or change suivant qu'on utilise une électrode monocristalline ou polycristalline. Autrement dit le voltampérogramme correspondant se modifie avec la structure cristalline [95-98]. Cependant A.HAMELIN et al se sont particulièrement intéressés à la double couche et à sa structure ce qui explique que leur étude ait été restreinte à des potentiels où le courant est pratiquement nul. En supposant qu'il n'y a pas de courant faradique dans cette zone A.HAMELIN a déterminé le potentiel de charge nulle pour plusieurs structures cristallines et dans différents milieux (Na_2SO_4 à plusieurs concentration, $H_2ClO_4 + PbF_2$, $NaCl, \dots$).

5.2. MODELE DE L'OXYDATION DE L'OR

Nous avons testé un modèle simplifié de l'oxydation de l'or comparable aux modèles proposés par A.ARVIA et al. Nous avons considéré que l'oxydation de l'or se fait en trois étapes successives conduisant à un transfert global de 3 électrons. On peut écrire le mécanisme réactionnel sous la forme :



si M représente le métal oxydé (l'or)

Les taux de recouvrement de la surface par chaque espèce M^+ , M^{2+} et M^{3+} sont respectivement θ_1 , θ_2 et θ_3 .

En utilisant les lois de la cinétique hétérogène nous pouvons écrire :

$$\beta \frac{d\theta_1}{dt} = k_1 (1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-1} \theta_1 - k_2 \theta_1 + k_{-2} \theta_2 \quad (5-15)$$

$$\beta \frac{d\theta_2}{dt} = k_2 \theta_1 - k_{-2} \theta_2 - k_3 \theta_2 + k_{-3} \theta_3 \quad (5-16)$$

$$\beta \frac{d\theta_3}{dt} = k_3 \theta_2 - k_{-3} \theta_3 \quad (5-17)$$

en supposant que le nombre maximal des sites actifs par unité de surface β est le même pour M^+ , M^{2+} et M^{3+} .

Dans ces conditions le courant faradique s'écrit :

$$I_F = F_s \left\{ [k_1 (1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) - k_{-1} \theta_1] + [k_2 \theta_1 - k_{-2} \theta_2] + [k_3 \theta_2 - k_{-3} \theta_3] \right\} \quad (5-18)$$

ou encore :

$$I_F = F_s \beta \left[\frac{d\theta_1}{dt} + 2 \frac{d\theta_2}{dt} + 3 \frac{d\theta_3}{dt} \right] \quad (5-19)$$

La variation de la masse par rapport au temps au cours de cette oxydation est de la forme :

$$\frac{dm}{dt} = \beta_s \left[A_1 \frac{d\theta_1}{dt} + A_2 \frac{d\theta_2}{dt} + A_3 \frac{d\theta_3}{dt} \right] \quad (5-20)$$

où A_1 , A_2 et A_3 sont respectivement les incréments de masse atomique liés à chaque adsorbat (masses atomiques totales des adsorbats moins masse atomique des atomes d'or impliquées dans l'adsorbat considéré).

5.2.1. Cas stationnaire :

Dans le cas stationnaire nous considérons que :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = \frac{d\theta_3}{dt} = 0 \quad (5-21)$$

Ce qui permet de déterminer les valeurs de θ_1 , θ_2 et θ_3 stationnaires.

$$\begin{aligned}\theta_1 &= \frac{k_1 k_{-2} k_{-3}}{k_1 k_2 (k_3 + k_{-3}) + k_{-2} k_{-3} (k_1 + k_{-1})} \\ \theta_2 &= \frac{k_1 k_2 k_{-3}}{k_1 k_2 (k_3 + k_{-3}) + k_{-2} k_{-3} (k_1 + k_{-1})} \\ \theta_3 &= \frac{k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 (k_3 + k_{-3}) + k_{-2} k_{-3} (k_1 + k_{-1})}\end{aligned}\quad (5-22)$$

L'eq.5-19 montre que le courant faradique est alors nul :

$$I_F = 0 \quad (5-23)$$

et l'eq. 5-20 montre également que la masse mise en jeu ne varie pas avec le temps :

$$\frac{dm}{dt} = 0 \quad (5-24)$$

Par intégration de l'équation (5-20) on trouve :

$$\Delta m = s \beta \frac{A_1 k_1 k_{-2} k_{-3} + A_2 k_1 k_2 k_{-3} + A_3 k_1 k_2 k_3}{k_1 k_2 (k_3 + k_{-3}) + k_{-2} k_{-3} (k_1 + k_{-1})} \quad (5-25)$$

Remarque : Quand le potentiel devient très anodique :

$$\begin{aligned}\theta_1 \text{ et } \theta_2 &\rightarrow 0 \\ \theta_3 &\rightarrow 1 \\ \text{et } \Delta m &\rightarrow s\beta A_3\end{aligned}$$

5.2.2 Régime semi-stationnaire

Dans cette partie nous avons supposé que le potentiel varie linéairement avec le temps d'une manière lente et nous avons calculé les variations des taux de recouvrement, le courant faradique et la masse mise en jeu au cours des réactions. Si V_0 est le potentiel initial et ϑ la vitesse de balayage, le potentiel imposé au système s'écrit sous la forme :

$$V = V_0 + \vartheta t$$

(5-26)

Des simulations par ordinateur des voltampérogrammes et voltamassogrammes ont été réalisées et données sur la figure (5.1) en prenant comme masses atomiques $A_1 = 17g$, $A_2 = 34g$ et $A_3 = 48g$ correspondant aux espèces $AuOH$, $Au(OH)_2$, Au_2O_3 et une vitesse de balayage $\vartheta = 50mV s^{-1}$.

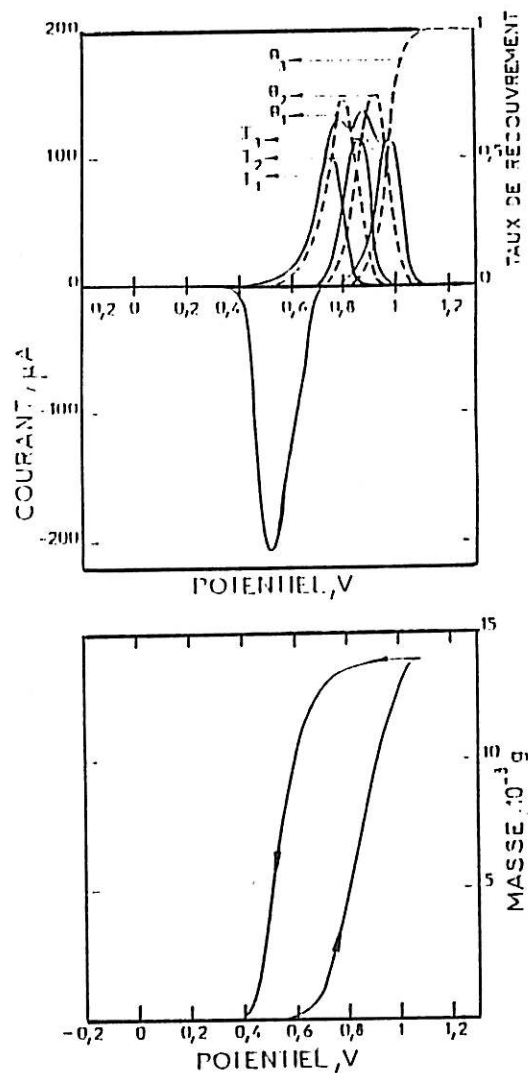


Fig5.1: Simulation par ordinateur de voltampérogrammes. $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ sont les taux de recouvrement de la surface des espèces M^+, M^{2+}, M^{3+} et I_1, I_2, I_3 sont les courants partiels dans le cas d'un modèle à trois étapes monoélectroniques. Les masses atomique mises en jeu sont $A_1 = 17g$; $A_2 = 34g$; $A_3 = 48g$.

5.2.3. Régime dynamique dans le domaine fréquentiel :

Après linéarisation des eq. 5-15 à 5-17, si les Δ représentent de petites variations, nous pouvons écrire :

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta E} (j\omega\beta + k_1 + k_{-1} + k_2) + \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} (k_1 - k_{-2}) + \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} k_1 = \theta_1 [k_{-1}(b_1 - b_{-1}) - k_2(b_2 - b_{-2})] \quad (5-27)$$

$$-\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} \cdot k_2 + \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} (j\omega\beta + k_{-2} + k_3) - \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} \cdot k_{-3} = \theta_2 [k_{-2}(b_2 - b_{-2}) - k_3(b_3 - b_{-3})] \quad (5-28)$$

$$0 - k_3 \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} (j\omega\beta + k_{-3}) = \theta_3 (k_{-3} (b_3 - b_{-3})) \quad (5-29)$$

où les θ_i et k_i représentent les grandeurs à leur état stationnaire.

L'admittance faradique s'écrit alors :

$$\frac{\Delta I}{\Delta E} = j\omega\beta_s \left(\frac{\Delta\theta_1}{\Delta E} + 2 \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + 3 \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E} \right) \quad (5-30)$$

De même la fonction de transfert masse- potentiel s'écrit :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} = \beta_s (A_1 \frac{\Delta\theta}{\Delta E} + A_2 \frac{\Delta\theta_2}{\Delta E} + A_3 \frac{\Delta\theta_3}{\Delta E}) \quad (5-31)$$

Comme nous l'avons remarqué le courant faradique stationnaire du système est nul, nous avons travaillé en mode potentiostatique et nous avons mesuré la fonction de transfert masse-courant qui peut être obtenue à partir de la fonction de transfert masse-potentiel de la manière suivante :

$$\frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_I = \frac{\Delta m}{\Delta I} \Big|_E \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} \Big|_m \quad (5-32)$$

$$\text{ou encore } \frac{\Delta m}{\Delta I} \Big|_E = \frac{\Delta m}{\Delta E} \Big|_I \cdot \frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_m \quad (5-33)$$

où $\frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_m$ est l'impédance de l'interface à masse constante.

Des simulations par ordinateur de l'impédance et de la fonction de transfert masse-courant et masse potentiel sont données sur la figure (5-2).

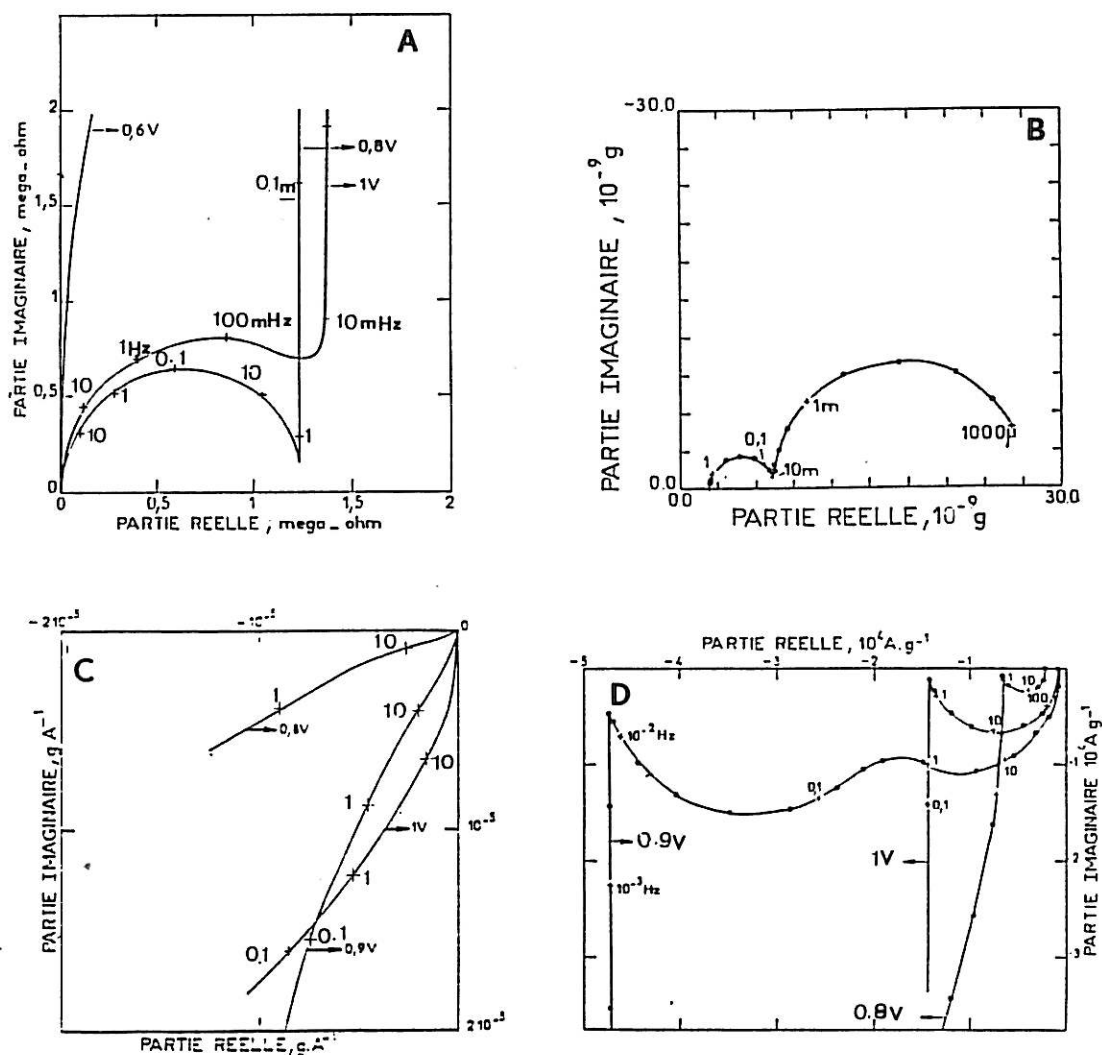


Fig 5.2.: Simulation par ordinateur de : A : Impédance $\frac{dE}{dI}$;

B : Fonction de transfert masse-potential pour un potentiel stationnaire $V=0.8V$; C : Fonction de transfert masse-courant ;

D : Fonction de transfert charge-masse dans le cas d'un mécanisme réactionnel à trois étapes monoélectroniques réversibles mettant en jeu trois recouvrements dans le domaine de fréquence de 1kHz à 0.1mHz.

Les constantes considérées sont $K_{10} = 7.8 \cdot 10^{-16} \text{ cm.s}^{-1}$,

$K_{-10} = 3.53 \cdot 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$; $K_{20} = 8.2 \cdot 10^{-16} \text{ cm.s}^{-1}$; $K_{-20} = 4.82 \cdot 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$;

$K_{30} = 6.82 \cdot 10^{-18} \text{ cm.s}^{-1}$; $K_{-30} = 5.21 \cdot 10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$; $b_1 = 19.4V^{-1}$

$b_{-1} = -15.4V^{-1}$; $b_2 = 19.4V^{-1}$; $b_{-2} = -15.4V^{-1}$; $b_3 = 19.4V^{-1}$; $b_{-3} = -15.4V^{-1}$.

5.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette partie à été abordée en plusieurs étapes. Nous avons d'abord travaillé avec une électrode d'or massif et ensuite avec une électrode d'or évaporé sur des lames de quartz dans un milieu acide sulfurique afin de vérifier que les mécanismes réactionnels de l'oxydation étaient les mêmes aussi bien sur l'or massif que sur l'or évaporé.

5.3.1. Electrode en or massif :

Dans un premier temps nous avons étudié une électrode en or massif afin de connaître son comportement dans un milieu acide.

Nous avons utilisé une électrode à disque en or Johnson-Matthey (99,9%) polycristallin qui est la section droite d'un barreau de 3 mm de diamètre dont la surface latérale est isolée par une couche de peinture cataphorétique (origine CORONA), fournie par le Centre de Recherche USINOR. Cette couche est très fragile ce qui nécessite un soutien mécanique. Nous avons testé plusieurs types d'enrobages à base de résine ; cependant nous avons choisi le rilsan (polyamide chargé de silicate) en poudre (origine ATOCHEM) pour plusieurs raisons :

- Il suffit de chauffer l'électrode à 240° et de la tremper dans la poudre de rilsan (pas de pression à exercer).

- Ce revêtement est relativement neutre chimiquement néanmoins nous avons trouvé des traces de silicium sur l'électrode, en faisant une analyse spectrographique de la surface avant et après l'enrobage.

Il est important de noter que sur la base de la reproductibilité des voltampérogrammes la durée d'utilisation de cet enrobage est limité à une semaine environ, au-delà nous observons des infiltrations d'électrolyte entre le métal et l'enrobage ce qui rend la surface active incontrôlable et donne des variations du courant erratique qui conduit à une irreproductibilité des voltampérogrammes. A titre de contrôle nous avons photographié l'électrode de travail avant qu'elle soit immergée dans la solution puis après plusieurs durées d'utilisation. Au bout d'une heure d'utilisation nous avons remarqué une fissure localisée de 4µm, cette fissure augmente et s'élargit avec le temps. Une fois que toute la surface latérale est décollée l'enrobage n'est plus efficace.(Fig.5.3)

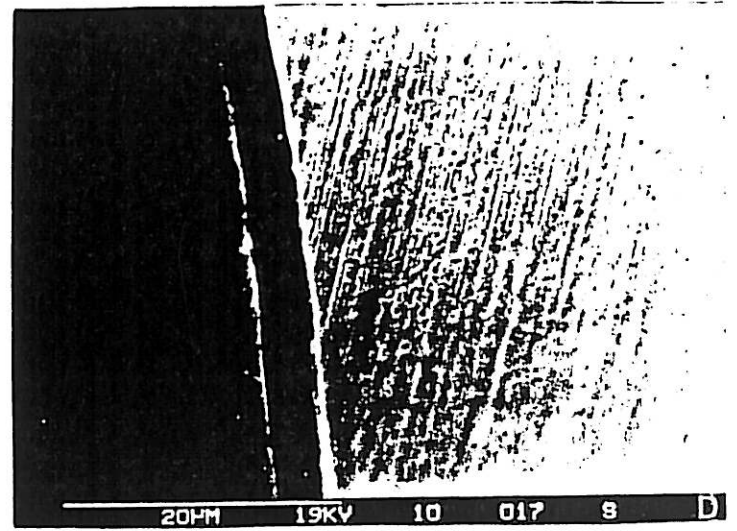
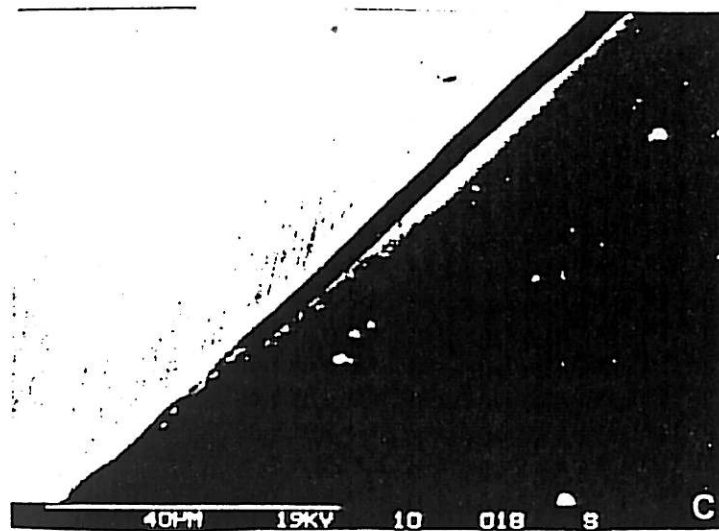
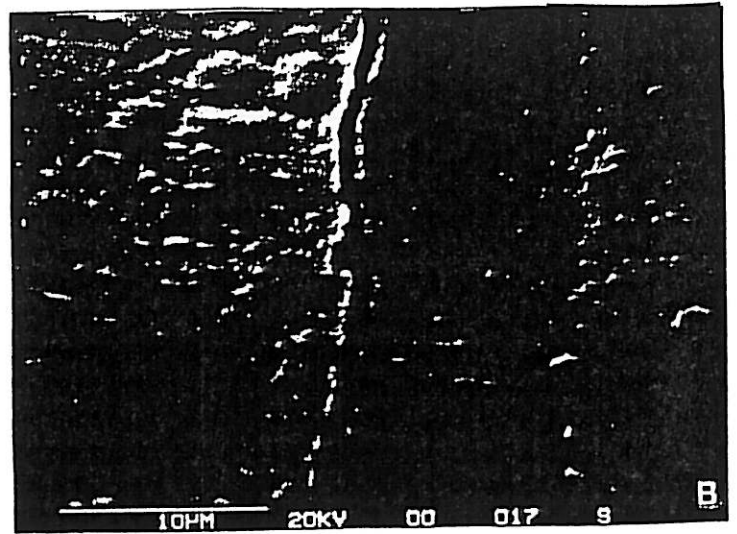
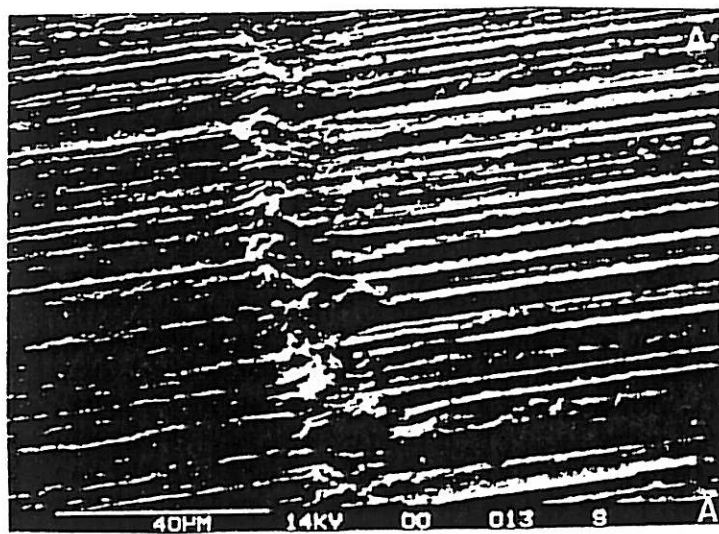


Fig 5.3.: Photographies réalisées (A) juste après l'enrobage de l'électrode d'or massif ; (B) après une heure d'utilisation ; (C) après trois heures d'utilisation ; (D) après douze heures d'utilisation.

Conditions de préparation de la manipulation

D'abord l'électrode est polie au papier émeri jusqu'à la granulométrie 1200, puis à l'alumine de granulométrie $3\mu\text{m}$ et ensuite on la rince abondamment avec de l'eau ultra pure. L'eau utilisée dans toutes ces expériences a été purifiée dans un dispositif Millipore alpha Q. Ce dispositif est équipé d'un système d'ultrafiltration à plusieurs étapes :

1er filtrage :

L'utilisation d'une cartouche filtrante composée d'une membrane enroulée en spirale de grande surface ($1,6\text{m}^2$) élimine 99% des particules colloïdales et des microorganismes existants dans l'eau potable.

2ème filtrage :

Celui-ci est composé de deux cartouches. La première contient un mélange de carbone actif (qui élimine les particules organiques de faible poids moléculaires et les chlorures) et d'une résine échangeuse d'ions composé de résine de classe nucléaire acide fort et base forte qui élimine les particules non organiques. La deuxième cartouche contient un mélange spécial appelé "organex" qui affine l'eau jusqu'à une grande résistivité et enlève les traces d'impureté d'origine organique de très faible poids moléculaire.

Dernière étape de filtrage :

Elle est basée sur l'utilisation d'une cartouche microporeuse préréalisée, ce filtre élimine des microparticules plus grosses que $0,22\mu\text{m}$.

Enfin on place l'électrode dans une cuve à ultrasons pendant dix secondes. Après l'avoir rincée abondamment avec de l'eau ultra pure on la conserve dans cette même eau jusqu'au moment où l'on commence la manipulation.

- L'acide sulfurique utilisé est de l'acide ultra pur "Merck" dilué avec de l'eau ultra pure à une mole par litre.

- Le nettoyage de la cellule et de tous les accessoires est effectué avec un mélange d'acide sulfurique et de quelques gouttes d'eau oxygénée.

- La contre-électrode utilisée est un fil d'or (Johnson Matthey 99,9%) de surface $s = 7,85\text{ cm}^2$.

Nous avons choisi un fil d'or comme contre-électrode afin d'éviter la présence d'un métal étranger dans la solution, car il a été montré que ceci modifie le comportement électrochimique de l'or [99-100].

- Nous avons aussi choisi une électrode de référence à double compartiment à l'acide sulfurique (0,5M) $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 (0,5M) (type Tacussel). Le potentiel de cette électrode de référence est décalé de 40 mV par rapport à celui de l'électrode de référence au sulfate saturé. Ce choix a été nécessaire afin d'éviter la présence d'ions de nature différente de ceux présents en solution.

5.3.1.1 Résultats expérimentaux obtenus par balayage du potentiel

En imposant à l'entrée du potentiostat un signal triangulaire variant à une vitesse de 50mV.s^{-1} nous obtenons au bout d'une dizaine de cycles un voltampérogramme très reproductible. Nous évitons les dégagements gazeux (l'oxygène ou l'hydrogène) en nous cantonnant à des potentiels compris entre 1,2V/ESS et -0,2V/ESS. Le voltampérogramme obtenu est représenté sur la figure (5.4).

Dans la partie des courants anodiques (tracé aller) de -2V à 0,700V on distingue d'abord une partie où le courant est presque nul ($50 \cdot 10^{-9}$ A) puis, apparaissent trois pics successifs à des potentiels de 0,76V, 0,850V et 0,950V/ESS. Enfin on observe le début de dégagement d'oxygène. Dans la partie cathodique (tracé retour) nous remarquons un pic beaucoup plus grand à 0,510V, en dehors de ce pic le courant est pratiquement nul ($-5 \cdot 10^{-9}$ A), tant que l'hydrogène ne se dégage pas.

Nous pouvons faire une première estimation du nombre d'électrons mis en jeu pendant chaque alternance. Connaissant le nombre d'atomes d'or N émergeant à la surface de l'or, la charge e portée par chaque électron, la surface s de l'électrode et le nombre n d'électrons échangés, la charge totale qui traverse l'électrode pendant un balayage aller ou retour est égale à :

$$Q = ne Ns. \quad (5-34)$$

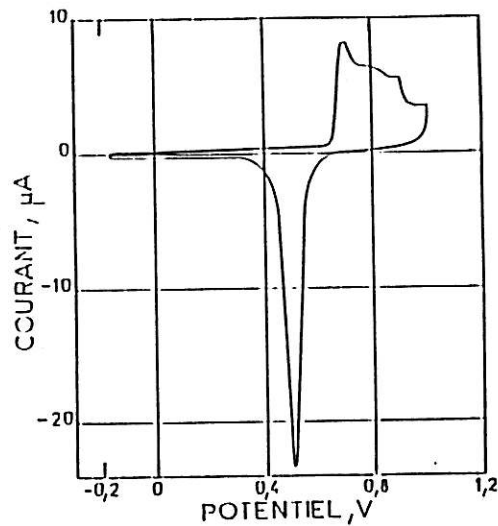


Fig 5.4 : Voltampérogramme obtenu dans le cas de l'utilisation d'une électrode d'or massif.

Ainsi nous pouvons déterminer n à partir de :

$$n = \frac{Q}{e N s} \quad (5-35)$$

Si $N = 1,5 \cdot 10^{15}$ atomes/cm² pour une structure cristallographique (111),
 $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C, $S = 0,07$ cm² nous obtenons :

$$n \approx 3 \quad (5-36)$$

Le nombre d'électrons mis en jeu est de l'ordre de 3, ce qui confirme les résultats de la littérature [88-94] et également les hypothèses prises dans notre modèle. Nous avons aussi calculé la charge mise en jeu au cours de l'oxydation anodique, nous avons :

$$dQ = idt \quad (5-37)$$

Si ϑ est la vitesse de balayage nous pouvons écrire :

$$\Delta Q = \int_{-0,2V}^{1,2V} i \vartheta dE = \vartheta \int_{-0,2V}^{1,2V} i dE \quad (5-38)$$

Ce qui est simplement la surface de voltampérogramme multipliée par la vitesse de balayage. Nous trouvons pour l'alternance anodique :

$$\Delta Q_A = 5,096 \cdot 10^{-5} C \quad (5-39)$$

De même la charge totale mise en jeu pendant l'alternance cathodique est de l'ordre de :

$$\Delta Q_C = 5,112 \cdot 10^{-5} C \quad (5-40)$$

Nous pouvons constater que la charge mise en jeu pendant l'alternance cathodique est égale à celle mise en jeu pendant l'alternance anodique à la précision des mesures près.

5.3.1.2 Mesure de l'impédance d'une électrode en or massif

La mesure de l'impédance de l'électrode en or massif a été effectuée en deux étapes. D'abord nous avons analysé le domaine des hautes fréquences (10kHz - 10Hz) et ensuite celui des basses fréquences (10Hz à 1mHz). En effet l'impédance de l'or varie de 5Ω à $10^4\Omega$ à quelques megohms pour 10^{-3} Hz et comme nous l'avons signalé dans le troisième chapitre pour mesurer des impédances de l'ordre du meg-ohms il faut modifier le potentiostat.

Nous avons effectué des mesures d'impédance tous les cinquante millivolts pour des potentiels compris entre -0,2 V et 1,1 V. A titre d'exemple nous avons présenté sur la figure (5.5) les diagrammes d'impédance obtenus à 950mV, 0,70 V et 0,45 V. La plupart des diagrammes se présentent sous la forme d'une branche à caractère capacitif qui tend vers l'infini quand la fréquence devient nulle. Ceci caractérise l'effet bloquant des électrodes.

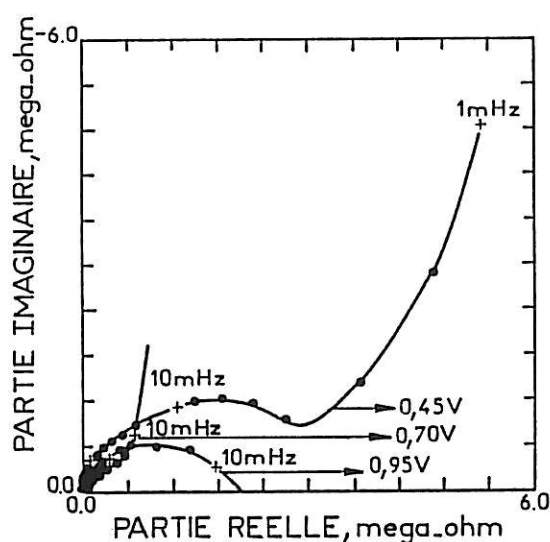


fig.5.5 : Diagrammes expérimentaux d'impédance obtenus pour plusieurs potentiels

Nous avons constaté la disparition de cette boucle infinie pour des potentiels supérieurs à 0,900 V. Les diagrammes se présentent alors sous la forme d'une boucle capacitive centrée sur l'axe des réels. Cette valeur finie de la résistance de polarisation est sans aucun doute liée au dégagement de l'oxygène. Nous remarquons que les diagrammes sont très reproductibles pour des fréquences supérieures à 100mHz. Cependant en dessous de cette fréquence les diagrammes sont difficilement reproductibles et l'improductibilité augmente avec le temps car l'impédance est encore plus sensible à la détérioration de l'enrobage que le voltampérogramme.

Il est difficile d'estimer à partir des diagrammes d'impédances la valeur des différents éléments qui constituent le schéma électrique équivalent de l'impédance faradique. Comme nous avons affaire à une interface à caractère capacitif, nous avons préféré calculer la fonction $\frac{1}{j\omega Z}$ où Z est l'impédance faradique. Cette fonction a l'avantage de permettre la détermination plus aisée de la valeur des capacités du schéma équivalent.

A titre d'exemple pour un circuit équivalent composé d'une capacité C_1 en parallèle avec une résistance R en série avec une capacité C , nous avons :

$$Z = \frac{1 + jCR\omega}{jC_1\omega (1+j\omega RC) + jC\omega} \quad (5.41)$$

la fonction $\frac{1}{j\omega Z}$ est de la forme :

$$\frac{1}{j\omega Z} = C_1 + \frac{C}{1 + j\omega RC} \quad (5.42)$$

On peut constater que dans le plan complexe $\frac{1}{j\omega Z}$ décrit un demi-cercle dont la limite haute fréquence donne de C_1 et la limite basse fréquence la valeur de C . La valeur de la résistance R peut ensuite être déterminée à partir du maximum qui correspond à la constante de temps $RC\omega$.

Nous avons représenté sur la figure (5.6) quelques diagrammes expérimentaux de la fonction $\frac{1}{j\omega Z}$ pour des fréquences allant de 10 KHz à 1 Hz. Nous pouvons remarquer l'existence de trois boucles correspondant en plus de la capacité de double couche obtenue pour les hautes fréquences à trois capacités et trois résistances. A partir de ces données nous avons établi le schéma électrique équivalent à l'impédance électrochimique de l'interface (fig.5.7). Nous avons pu calculer la capacité de double couche C_d , la capacité et la résistance C_1 , R_1 de la première boucle. Les valeurs de la capacité et la résistance R_2 , C_2 de la deuxième boucle sont très proches de R_1 et C_1 ce qui peut expliquer le fait que la deuxième boucle est mal découplée. Cependant la troisième boucle est très grande ce qui rend l'estimation de la troisième capacité et de la troisième résistance C_3 et R_3 très délicate.

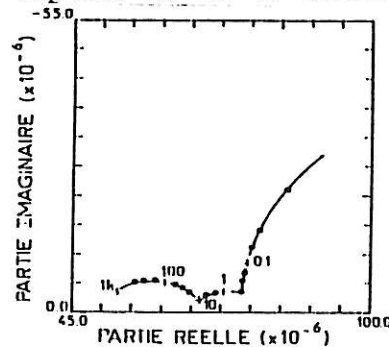


Fig.5.6 :Diagramme expérimental de la variation de charge en fonction du potentiel $\frac{1}{j\omega Z}$ pour un potentiel $V = 0.95V$.

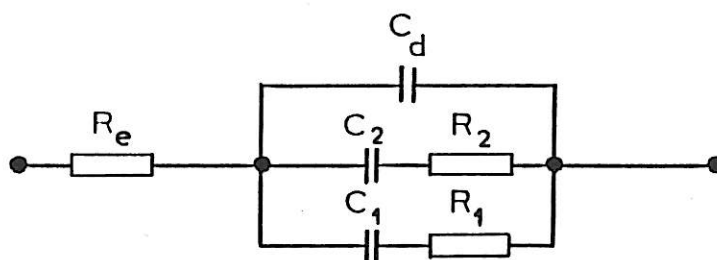


Fig5.7 :Schéma électrique équivalent de l'interface électrochimique or-acide sulfurique.

Nous avons représenté sur la figure (5.8) la variation de la capacité de double couche C_d , de la capacité C_1 et R_1 en fonction du potentiel. Nous pouvons constater qu'au potentiel de la résistance $V = 0,54$ V (potentiel du pic cathodique dans le voltampérogramme la valeur de la résistance R_1 est maximale et celle de la capacité C_1 est minimale.

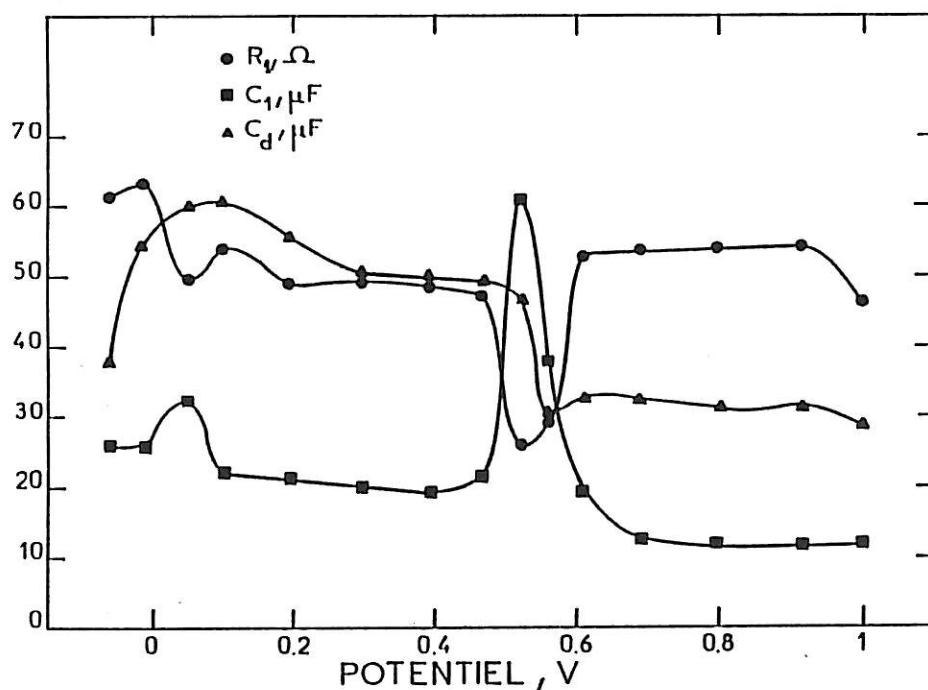


Fig5.8 : Variation des capacités C_d et C_1 et de la résistance R_1 en fonction du potentiel pour une électrode d'or massif.

5.3.2. Electrode d'or évaporé sur un cristal de quartz

Dans cette partie nous avons d'abord employé des quartz du commerce destinés à l'électronique. Sur ces éléments une fine couche de chrome est préalablement déposée afin d'améliorer l'adhérence du film d'or, qui lui-même est obtenu par évaporation d'or pur sur le cristal de quartz. Nous utilisons la cellule en double U décrite au (§ 3-1) en prenant les mêmes précautions expérimentales que précédemment (§ 5.3.1).

5.3.2.1. Résultats obtenus par balayage du potentiel

En imposant à l'entrée du potentiostat un signal triangulaire variant avec une vitesse d'environ 50 mV.s^{-1} nous obtenons d'une part une réponse en courant (voltampérogramme courant-tension) qui doit se reproduire de façon cyclique et d'autre part une réponse en masse (voltamassogramme, masse-tension). Les deux diagrammes obtenus sont représentés sur la figure (5.9). Le voltampérogramme présente un deuxième pic de la partie anodique du courant particulièrement développé par rapport au voltampérogramme obtenu dans le cas de l'or massif. De plus, nous avons remarqué que la couleur grise du chrome que l'on peut voir au début de l'expérience à travers le quartz qui est transparent en le retournant sur la partie qui assure le passage du courant électrique dans l'électrode devient uniformément doré. Ceci nous laisse penser qu'il y a une diffusion du chrome dans l'or ce qui pourrait expliquer la distorsion observée sur le voltampérogramme. A cause de cet artefact nous avons utilisé uniquement par la suite, des électrodes d'or pur sans aucune addition de chrome.

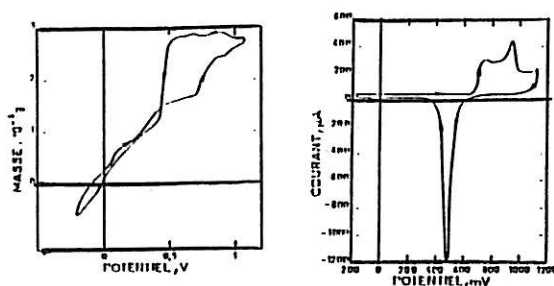


Fig5.9a: Voltampérogramme (A) et voltamassogramme (B) obtenus dans le cas de l'utilisation d'une des électrodes d'or évaporé sur un cristal de quartz préalablement chromé (lame de quartz+Chrome+Or).

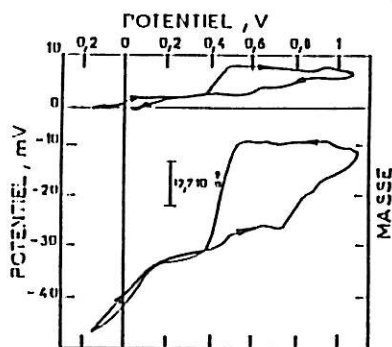


Fig5.9b : Evolution du voltamassogramme avec le temps (A) : premier voltamassogramme et (B) : voltamassogramme stationnaire.

Les voltampérogrammes obtenus en utilisant des lames du quartz ayant des électrodes en or pur sont représentés sur la figure (5.10). Le voltampérogramme est alors similaire à celui relevé sur de l'or massif. Néanmoins le premier et le troisième pics sont un peu plus prononcés. Le voltamassogramme à la même forme que celui trouvé en présence de chrome. Cependant la masse additionnelle mise en jeu lors de l'oxydation de l'or en présence de chrome est presque le double de celle relevée dans le cas de l'or pur. De plus nous avons constaté que des voltamassogrammes évoluent dans le temps.

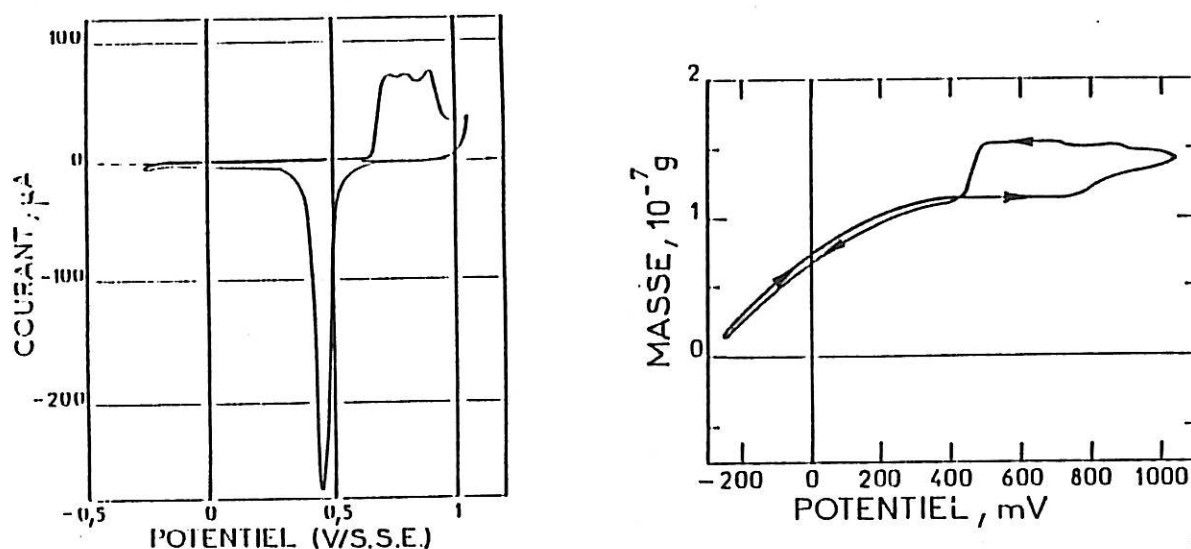


Fig5.10a : Voltampérogramme(A) et voltamassogramme(B) obtenus dans le cas de l'utilisation d'une des électrodes d'or évaporé sur la lame de quartz.

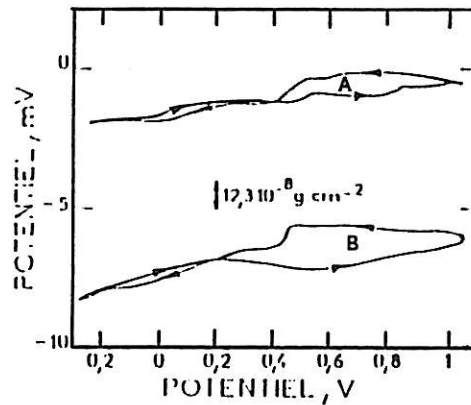


Fig5.10b : Dérive avec le temps du voltamassogramme.(A) : premier voltamassogramme. (B) : Voltamassogramme stationnaire.

- La masse mise en jeu pendant un cycle de balayage augmente de $4,32 \cdot 10^{-7} \text{g}$ à $7,4 \cdot 10^{-7} \text{g}$.

Ceci peut être lié au fait que la voltampérométrie cyclique est une sorte de décapage renouvelé de la surface de l'électrode ce qui pourrait d'une part augmenter la surface active et d'autre part, ce décapage pourrait augmenter la rugosité de la surface, cet effet a déjà été invoqué dans la littérature. D'après Kanazawa [54] l'électrolyte peut rester piégé dans les défauts de la surface (fig.5.11) ce qui augmenterait la masse apparente mesurée. Il est important de noter qu'au bout de 10h on obtient un voltamassogramme cyclique très reproductible.

- Il y a aussi une évolution de la valeur moyenne de ces cycles avec le temps représentée sur la figure (5.12). L'origine de cette dérive doit être liée à une dissolution de l'or dans l'électrolyte. La vitesse de dissolution de l'or serait alors de l'ordre de $55 \cdot 10^{-9} \text{g/h}^{-1}$ en moyenne.

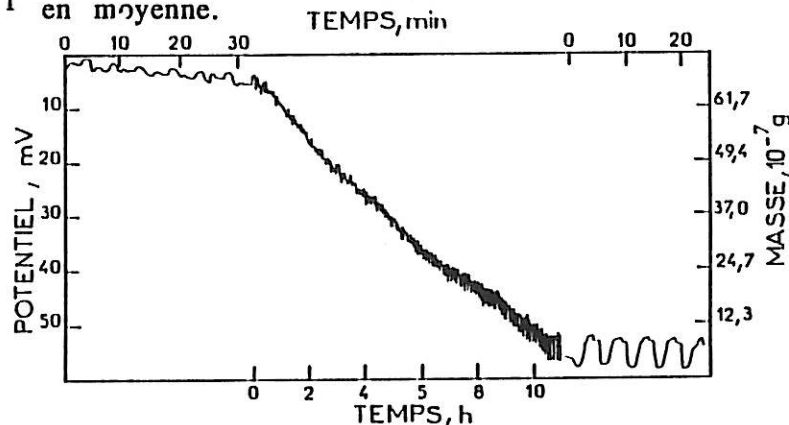


Fig5.12a :Evolution avec le temps de la masse mise en jeu au cours du balayage cyclique du potentiel.

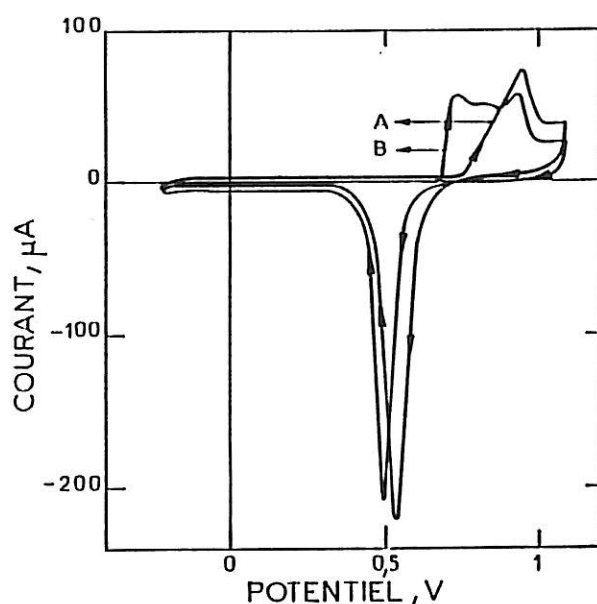


Fig5.12b : Evolution avec le temps du voltampérogramme. (A) premier voltampérogramme ; (B) voltampérogramme définitif et reproductible (obtenu au bout d'une heure de balayage cyclique du potentiel).

Nous pouvons constater d'une part, que les voltampérogrammes obtenus sont pratiquement identiques à ceux prévus par notre modèle si l'effet des dégagements gazeux d'oxygène et d'hydrogène est négligé.

D'autre part, dans le domaine de potentiel de -0,2 V à 0,7 V il n'y a pratiquement pas de variation de la masse dans notre modèle, contrairement aux voltamassogrammes obtenus. Il faut noter que dans notre modèle nous avons négligé tous les processus non réversibles (par exemple dissolution de l'or) ce qui explique la dérive moyenne des voltamassogrammes mais n'explique pas la diminution de la masse observée dans la partie cathodique.

Il est important de préciser que les voltamassogrammes obtenus dans ce travail sont pratiquement identiques à celui trouvé par S. BRUCKENSTEIN et al [101] et que la masse mise en jeu lors de l'oxydation de l'or est du même ordre de grandeur.

5.3.2.2. Résultats obtenus par la mesure de l'impédance :

La mesure de l'impédance d'une électrode en or pur évaporé sur un cristal de quartz a été réalisée dans le domaine de fréquence de 10 Hz à 1 MHz. A titre d'exemple nous avons représenté dans le plan complexe sur la figure (5.13) quelques diagrammes d'impédance mesurés aux potentiels 1V, 600mV et 490mV comme dans le cas de l'or massif. Nous pouvons remarquer d'une part, la branche infinie à caractère capacitif pour les potentiels inférieurs à 0,9 V et d'autre part, la boucle finie qui correspond au processus parasite lié au dégagement de l'oxygène.

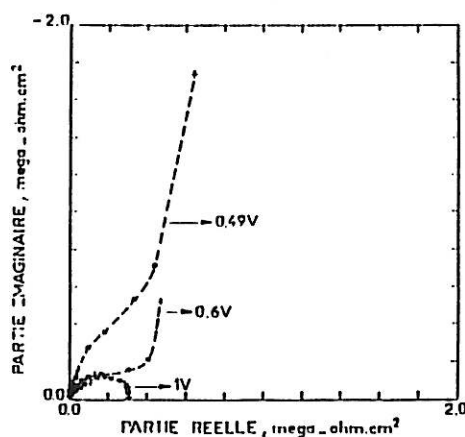


Fig5.13 :Diagrammes expérimentaux d'impédance obtenus dans le cas d'utilisation d'une des électrodes de la lame de quartz en or pur.

Il faut noter que la reproductibilité des diagrammes est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas de l'or massif. Cela nous semble lié aux défauts de l'isolation de l'électrode d'or massif, car en utilisant de l'or évaporé sur le cristal de quartz nous avons éliminé les problèmes liés à étanchéité de l'enrobage.

Il est important de noter que les diagrammes d'impédance obtenus dans le cas de l'or massif ou évaporé sur un cristal de quartz sont en accord, du point de vue forme et ordre de grandeur avec ceux prévus par notre modèle.

5.3.2.3. Résultats obtenus par la mesure de la fonction de transfert
masse-courant :

. La mesure de la fonction de transfert masse-courant a été effectuée simultanément avec la mesure de l'impédance. Nous voulons signaler ici que la réalisation de ces manipulations a été particulièrement délicate.

En effet, comme nous l'avons mentionné dans les chapitres précédents le quartz est très sensible aux variations des conditions environnantes comme la température et les courants d'air, etc. Nous avons été obligé d'effectuer les mesures en utilisant un temps d'intégration très long. Ainsi, comme nous avons effectué des mesures jusqu'à des fréquences très faibles, la durée de la manipulation est en moyenne de quatorze heures pendant lesquelles il faut maintenir des conditions extérieures relativement stables. Ces manipulations ont été généralement effectuées pendant la nuit, ce qui a été rendu possible par l'utilisation d'un ordinateur pour commander les mesures et gérer les résultats expérimentaux. Nous devons remarquer que dans ce cas, contrairement au cas du dépôt ou de la dissolution du cuivre, il n'y a pas de problème de dérive de fréquence superposée car la masse ne varie pas à potentiel constant imposé.

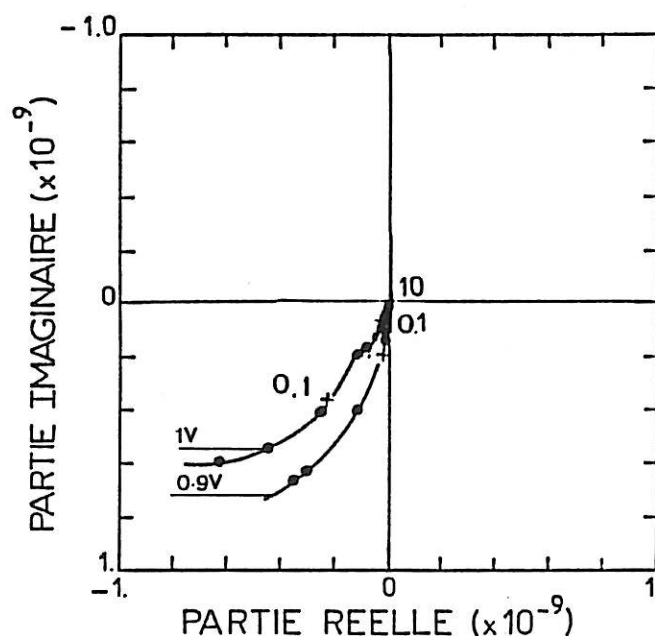


Fig5.14 : Diagrammes expérimentaux de la fonction de transfert
masse-courant (en unité arbitraire).

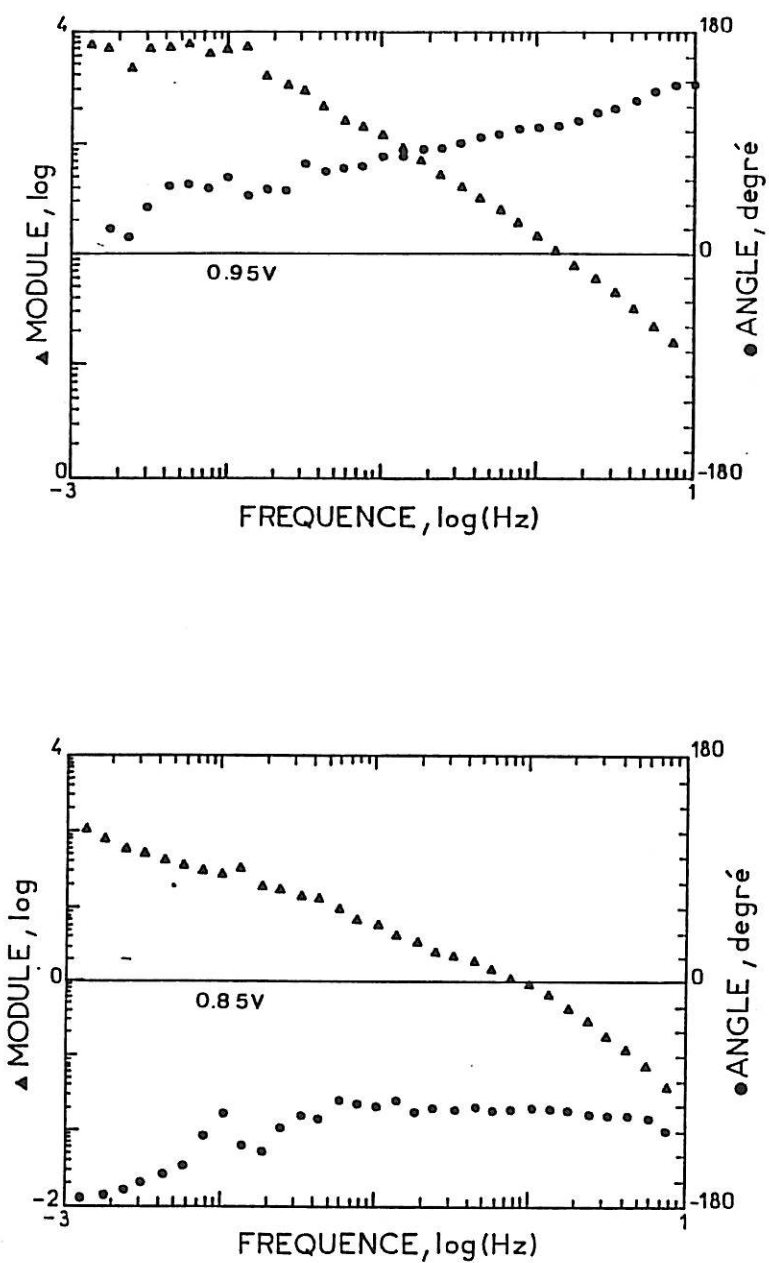


Fig5.15 : Diagrammes expérimentaux dans le plan de Bode de la fonction de transfert masse-courant.

Sur les figures (5.14) et (5.15) nous avons représenté dans le plan complexe et dans le plan de Bode quelques diagrammes de la fonction de transfert masse-courant. Dans le plan complexe nous pouvons remarquer que ces courbes se présentent sous la forme d'un arc de courbe qui pourrait être un demi-cercle, dont il n'est pas facile de déduire des informations à cause de la précision des mesures d'une part, et de la forme mal définie du diagramme d'autre part. Dans le plan de Bode les erreurs de mesure sont moins gênantes pour la présentation des résultats et les courbes obtenues pourraient servir à obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel. Néanmoins les diagrammes dans le plan complexe ont la même forme que celle prévue par le modèle que nous avons proposé (fig.5.2).

Nous avons remarqué que la variation de la charge en fonction de la masse $\frac{dQ}{dm}$ converge vers une limite finie quand la fréquence tend vers l'infini. La figure (5.16) montre la cohérence des résultats trouvés expérimentalement et ceux prévus par le modèle.

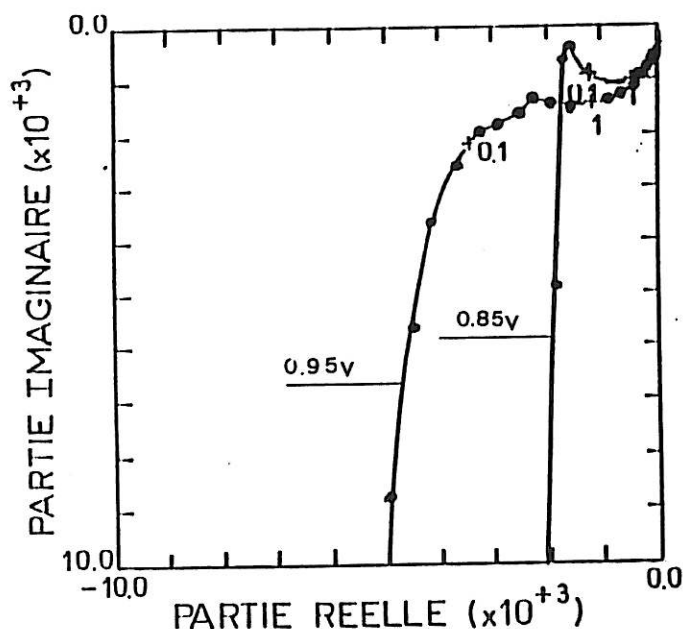


Fig5.16 :Diagrammes expérimentaux représentant la variation de la charge en fonction de la variation de masse $\frac{1}{j\omega} \frac{dI}{dm}$ (en unité arbitraire).

Conclusion

C'est évidemment le même type d'avantage que l'on trouve ici, que celui apporté par l'impédance par rapport à la courbe courant-tension ou au voltampérogramme. La mesure directe de la masse qui se développe actuellement dans de nombreux laboratoires n'est cependant pas à négliger car elle donne accès à des variations absolues de la masse de l'électrode et par exemple on a pu mesurer dans ce travail des vitesses de corrosion extrêmement faibles de l'or dans l'acide sulfurique.

Un modèle à trois étapes monoélectronique nous a permis de prévoir le comportement du courant et de la masse de l'électrode pour le système or-acide sulfurique pour un balayage de potentiel et en régime dynamique en faible signaux sinusoïdaux en terme d'impédance et de la fonction de transfert masse-courant. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques montre que la structure générale du mécanisme réactionnel testé pour l'oxydation de l'or en milieu acide est juste.

De ce point de vue si on se limite à cette étape qualitative de l'étude en régime dynamique la nouvelle fonction de transfert introduite dans ce travail permet de confirmer des résultats qui auraient pu être obtenus à partir de l'impédance. Cependant on voit maintenant ce que peut apporter cette nouvelle technique, si les paramètres (b_i , k_{10}) sont évalués à partir d'une identification de paramètres portant sur les résultats d'impédance. La fonction de transfert masse-courant (ou masse-potentiel) permettrait d'accéder également par identification de paramètre aux masses atomiques des intermédiaires de réaction adsorbés A_1 et A_2 ainsi qu'à celle de l'oxyde final A_3 . Elle apporte des informations complémentaires à la mesure du voltamassogramme qui ne donne accès qu'à la masse de l'oxyde final A_3 .

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au terme de ce travail, dressons le bilan des résultats obtenus grâce à la technique de mesure de la fonction de transfert masse-potentiel ou masse-courant. Malgré les difficultés expérimentales, nous avons réalisé le montage de mesure qui nous a permis d'obtenir les fonctions de transfert masse-potentiel ou masse-courant d'abord dans le cas de dépôt et de la dissolution de cuivre, et ensuite dans le cas de l'oxydation et la réduction de l'or dans un milieu acide.

Dans la première application, notre premier objectif était de montrer la faisabilité de notre technique et de vérifier la cohérence des résultats acquis avec ceux obtenus grâce à l'impédance électrochimique. D'autre part, les résultats expérimentaux sont en accord avec les prévisions de notre modèle de dépôt/dissolution du cuivre en milieu acide. Ceci nous a encouragé dans un deuxième temps à élargir le domaine d'exploration et d'appliquer notre technique de mesure à l'étude du comportement de l'or dans un milieu acide. Il est connu que l'or s'oxyde selon des processus complexes et mal déterminés. Néanmoins, dans ce travail, nous avons testé un modèle à trois étapes réversibles monoélectroniques qui est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus en régime semi-stationnaire (voltampérogramme et voltamassogramme) ou dynamique (impédance et fonction de transfert masse-courant). Nous avons réussi à mesurer la vitesse de dissolution de l'or dans l'acide sulfurique qui est de l'ordre d'une cinquantaine de nanogrammes par heure. Cependant, dans le temps qui nous était imparti, nous n'avons pas pu tirer tous les renseignements quantitatifs que la technique doit pouvoir permettre de déterminer. Cependant, l'hypothèse en accord avec la littérature que nous avons développée dans notre modèle (trois réactions réversibles monoélectroniques) nous semble être une explication très plausible pour expliquer le comportement de l'or dans un milieu acide.

L'approche que nous avons effectuée dans ce travail a permis de tester de façon positive une description de la cinétique hétérogène à l'interface métal-électrolyte basée sur la notion de taux de recouvrement de l'électrode avec un grandeur (la masse) qui n'est plus seulement une grandeur électrique (potentiel ou courant). Nos résultats confortent donc ce type de modélisation qui souffrait quelquefois de quelques critiques car l'impédance électrochimique seule ne pouvait révéler que les relaxations de ces recouvrements sans apporter de preuves sur la réalité chimique de cette approche.

De plus, on peut même espérer élargir le domaine de description car pour des processus hétérogènes qui relaxent rapidement, cette nouvelle technique de mesure de la fonction de transfert masse/potentiel n'est pas gênée par la relaxation de la capacité de double couche en haute fréquence comme c'est le cas de l'impédance électrochimique. Cependant un travail plus complet sera nécessaire d'une part pour améliorer le montage expérimental afin d'élargir le domaine de fréquence et diminuer le bruit de mesure ; d'autre part, pour exploiter la technique jusqu'à l'obtention des paramètres cinétique et chimique d'un point de vue quantitatif. Pour y parvenir, il sera nécessaire d'effectuer une identification paramétrique d'une part des constantes de vitesse et des constantes de Tafel à partir des impédances électrochimiques et d'autre part des masses atomiques des intermédiaires à partir des fonctions de transfert masse/potentiel.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. et P. CURIE, C.R.F. 91294, (1880).
- [2] G. LIPPMANN, Ann. Chem. Phys., 24, 164 (1881).
- [3] L. LANDAU, E. LIFAHITZ, Physique Statistique, 221-244, ed. de Moscou (Traduction ed. Mir 1984).
- [4] BELL TELEPHONE LABORATOIRES, Reference Bode on Quartz Crystal Units, X75501.
- [5] W.P. MASON, Bell System Tech. J., 19, 74-93 (1940).
- [6] W.P. MASON, Physical Acoustique Volume I-Part A, p336-416(1964).
- [7] K. BRUGGER, Phys. Rev., Vol.133, n° 6A (Mars 1964) ; Journal Appl. Phys., Vol.36, n° 3 (Mars 1965).
- [8] R.N. THURSTON, Journal Appl. Phys., Vol.37, n° 1, 267-275 (1966).
- [9] W.G. CADY, Mc Graw Hill Book, C.W.Y. (1946).
- [10] R. BESSON, J.J. GAGNEPAIN, C.R. Acad. Sci. Paris (1972).
- [11] S. BUTTER WORTH, Proc. Phys. Soc. (London), Vol.27, 410 (1915).
- [12] VAN DYKE, Phys. Rev., Vol.25, 895 (1925) ; IRE, Vol.16, 742-764 (1928) ; Phys. Rev., 40, 1026 (1932).
- [13] R.N. THURSTON, IRE, Transaction Ultrasonic Engineering, 16-25 (February 1960).
- [14] B.A. BAULD, Acoustic Fields and Waves in Solids TI. Ed. Wiley Interscience, USA, 57-99 (1973).
- [15] J.J. GAGNEPAIN, Congrès International de Chronométrie, A15, Paris (1969).
- [16] J.J. GAGNEPAIN, Thèse ès science Physique à Besançon (1972).
- [17] K.K. KANAZAWA, Rapport Interne "IBM Research Laboratory, San José, California", Ref. RJ(53236), le 30/04/1986.
- [18] C. LU, O. LEWIS, J. Appl. Phys., 43, 4385 (1972).
- [19] P. et J. Curie, C.R. Acad. Sci. Paris, T.VII, 294 (2 Août 1888) ; Journal de Physique 2e Série, T.VIII, 244 (1889).
- [20] VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, Stuttgart (1928).
- [21] P. LANGEVIN, Oeuvre Scientifique, 538 CNRS (1950).
- [22] J.W. STRUTT (Lord Rayleigh), ed. Dover, N.Y., 91-129 (1945).
- [23] M. ONOC, Proc. IRE, 45, 694 (1957).

- [24] G. SAUERBREY, *Zeit Physik*, 155, 206-222 (1959).
- [25] K.H. BEHRNDT, R.W. LOVE, *Vacuum*, 12, 1 (1962).
- [26] K.H. BEHRNDT, *Trans. 7th Wat Vacuum Symp.*, 1960, Pergamon Press, London, 137 (1961).
- [27] K.H. BEHRNDT, *J. Vac. Sci. Technol.* 8, 622 (1971).
- [28] D.R. DENISON, *J. Vac. Sci. Technol.*, 10, 126 (1973).
- [29] J.G. MILLER, D.I. BOLEF, *J. Appl. Phys.*, 39, 4589 (1968).
- [30] J.G. MILLER, D.I. BOLEF, *J. Appl. Phys.*, 39, 5815 (1968).
- [31] C. LU, O. LEWIS, *J. Appl. Phys.*, 43, 4385 (1972).
- [32] C. LU, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 578 (1978).
- [33] H.K. PULKER, W. SCHADLER, *Nuovo Cumento Ser.X*, 19, 5713 (1969).
- [34] H.K. PULKER, *Thin Solid Film*, 1, 400 (1967).
- [35] J.P. DESCORSTEID, *Balzers Tech. Rept*, BB 800-007 DE.7903 FL 9496, Balzers Liechtenstein (Mars 1979).
- [36] E.P. EER NISSE, *J. Appl. Phys.*, 43, 1330 (1972).
- [37] E.P. EER NISSE, *J. Appl. Phys.*, 48, 3337 (1977).
- [38] B. KÁSEMO, in R. Dorbrozemy, F. Rudenauer, F.P. Viehbock, A. Breth (Eds.), *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. on Solid Surf.*, Berger and Söhne, Vienne, 1197 (1977).
- [39] B. KASEMO, E. TORNGVIST, *Surf. Sci.*, 77, 209 (1978).
- [40] W.P. MASSON, *Proc. A.S.M.E.* (Mai 1947).
- [41] W.P. MASSON, W.O. BAKER, H.J. MAC STERMISS, J.H. HEISS, *Phys. Rev.*, 936-946 (1947).
- [42] A.P.H. GLASSFORD, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(6), 1836-1843 (Nov.-Déc. 1978).
- [43] T. NOMURA, MINEMURA, *Nippon Kagaku Kaishi*, 198 (1981).
- [44] T. NOMURA, M. IJIMA, *Analy. Chim. Acta*, 131, 97-102 (1981).
- [45] T. NOMURA, T. YAMASHITA, *Analy. Chim. Acta*, 143, 243-247 (1982).
- [46] T. NOMURA, T. NAGAMUNE, *Analy. Chim. Acta*, 155, 231-234 (1983).
- [47] K.K. KANAZAWA, J.J. GORDONII, *Analy. Chim. Acta*, 175, 99-105 (1985).
- [48] K.K. KANAZAWA, J.J. GORDONII, *Analy. Chim. Acta*, 57, 1770 (1985).
- [49] W.D. HINSBERG, G.G. WILSON, K.K. KANAZAWA, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.133, n° 7 (Juillet 1986).

- [50] S. BRUCKENSTEIN, M. SHAY, Paper n° 25, Symposium on Analy. Chim. 1983, Annual Meeting of American Chemical Society, Washington, DC, (Aug.28-Sept.2, 1983).
- [51] S. BRUCKENSTEIN, M. SHAY, 10th Annual Meeting of Federation of Analytical and Applied Spectroscopy Societies, Philadelphia, Sept.25-30 (1983).
- [52] S. BRUCKENSTEIN, M. SHAY, S. WATHIRAJAN, 165th Meeting of the Electrochemical Society, Cincinnati, Ohio, May 6-11 (1984), Abstract n° 439.
- [53] S. BRUCKENSTEIN, M. SHAY, *Electrochim. Acta*, Vol.30, n° 1, 1295-1300.
- [54] R. SCHUMACHER, G. BORGES, K.K. KANAZAWA, *Surf. Sci.*, 163, L621-L626 (1985).
- [55] K.E. HEUSLER, *Electrochim. Acta*, 28, 439 (1983).
- [56] A. GREGORZEWSKI, K.E. HEUSLER, *J. Electroanal. Chem.*, 228, 455-470 (1987).
- [57] M. LAATIKMEN, M. LINDSTRON, *J. of Membrane Science*, 29, 127-141 (1986).
- [58] J. CRANK, *Mathematic of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [59] M.R. DEKIN, T.T. LI, O.R. MELROY, *J. Electroanal. Chem.*, 243, 343-351 (1988).
- [60] M.R. DEKIN, O.R. MELROY, *J. Electroanal. Chem.*, 239, 321 (1987).
- [61] J. R. REYNOLD, N.S. SUNDARSAN, M. POMERANTZ, S. BASAK, C.K. BAKER, *J. Electroanal. Chem.*, 250, 355-371 (1988).
- [62] H.E. HAGER, R.D. RUEDISUELI, M.E. BUEHLER, *Corrosion NACE (National Association of Corrosion Engineers)*, Vol.42, n° 6 (June 1986).
- [63] J. RICHALET, A. RAULT, R. POULIQUEN
"Identification des processus par la méthode du modèle".
Gordon and Breach, Londres (1971).
- [64] A. STEINCHEN-SANFELD
Thermodynamique des milieux inhomogènes à pression d'équilibre anisotrope.
Thèse, Bruxelles, 65 (1970).
- [65] P. DELAYE, E. HUCKEL
Phys. Z., 24, 815 (1923).
- [66] J.P. BADIALI, C. GABRIELLI
J. Chim. Phys., 1725-1732 (1972).
- [67] V.D. LEVICH
"Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall, New York (1962).
- [68] J. NEWMAN
J. Electrochem. Soc., 113, 1235 (1966).
- [69] J.W. WHITE
Proc. IEEE, 59, 98-99 (1971).

- [70] J.W. WHITE
Proc. of the Annual Princeton Conference on Information Science and Systems, 173-175 (1972).
- [70bis] H.GERISHER and W.MEHL
Z.Elektrochem ,59 ,pp1049-1059 (1955)
- [71] C. GABRIELLI
Solartron Instruments (1984).
- [72] F.ROBERT, J. MATTHYS
International Publication John Wiley & Sons(CANADA 1983)
- [73] B. PARZEN "Design of Crystal and Other Harmonic Oscillator"
International Publication John Wiley & Sons(CANADA 1983)
- [74] M.M. DRISOLL
IEEE Transactions on Instrumentation and Measurements
Vol.IM.22, n° 2, 130-138 (1973).
- [75] C.RAKOTOMAVO
Thèse de Doctorat de 3e Cycle, Paris (1983).
- [76] F. CHAO, M. COSTA
Bull Soc. Chim. de France, n° 10, 4015 (1968).
- [77] O.R. BROWN, H.R. THISK
Electrochim. Acta, Vol.10, 383 (1965).
- [78] T. HAYASHI, S. HIGUCHI, H. KINOSHITA, T. ISHIDA
J. Electrochem. Soc. of Japan, n° 2, 37, 64 (1969).
- [79] U. BERTOCCI
Electrochim. Acta, 11, 1261 (1966).
- [80] B.C.Y. LU, W.F. GRAYDON
Can. J. Chem., 32, 153 (1954).
- [81] G. DERMEDT, A.P. VAN
Corros. Sci., 18, 0141 (1978).
- [82] F. LENOIR, R. WIART
Métaux Corrosion Industrie 47, n° 557, 1 (1972).
- [83] K.M. GURBUNOVA, Z.A. THACHIK
Electrochim. Acta, 16, 191 (1971).
- [84] E. MATTSON, J. BOCKRIS
Trans. Farad. Soc., 55, 1586 (1959).
- [85] S. BOURKANE, C. GABRIELLI, M. KEDDAM
Electrochim. Acta, à publier prochainement.
- [86] J. NEWMAN
J. Electrochem. Soc., May, 501 (1966).
- [87] S. BOURKANE
Rapport de DEA (1985).

- [88] C.M.FERRIO;A.J. Clandra and A.J. Arvia
J.Electroanal.Chem.and Interfacial Electrochem. 50, p.403 (1974)
- [89] C.M. FERRIO A.J. CLANDRA and A.J.ARZIA
Ibed [2], 55, p.291 (1974)
- [90] C.M. FERRIO A.J. CLANDRA and A.J. ARZIA
Ibed [2], 59, 239 (1975)
- [91] N.R. DE TACCONI, J.O.ZERBINO, M.E.FOLQUER and A.J.ARZIA
J.Electroanal. Chem. 85, p.213 (1977)
- [92] C.M.FERRIO, A.J.CLANDRA and A.J.ARZIA
J.Electroanal. Chem. 65, 963 (1975)
- [93] M.I. FLORIT, M.E.MARTINS and A.J.ARZIA
Ibed 151, 209 (1983)
- [94] J.W.SCHULTZE and K.J.WALTER
J.Electrochem. 75 p. 70 (1971)
- [95] A.HAMELIN and P.D.DECHY
CR.Acad. Sci. Paris, 33, 276 (1972)
- [96] A.HAMELIN and J.P.BELLIER
CR.Acad. Sci. Paris, 37, 279 (1974)
- [97] A.HAMELIN and A.LELAN
CR. Acad. Sci. Paris, 161, 295 (1982)
- [98] J.P.BELLIER
Thesis Paris (1980)
- [99] Allen J.BARD
Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements vol IV p.117
- [100] James P.HOARE
J.Electrochem. Sci. and Tech. August 1808 (1984)
- [101] S.BRUCKENSTEIN and M.SHAY
J.Electroanal. Chem 188 (1985) 131 - 136

1°) Coefficients élastiques du 2e ordre :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ C_{14} & -C_{14} & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{14} & 1/2(C_{11}-C_{12}) \end{pmatrix}$$

Les valeurs numériques des coefficients isothermes à 25°C (tables de Landob) :

$$C_{11} = 8,648 \cdot 10^{10} \text{N/m}^2$$

$$C_{12} = 0,672 \cdot 10^{10} \text{N/m}^2$$

$$C_{13} = 1,166 \cdot 10^{10} \text{N/m}^2$$

$$C_{14} = -1,804 \cdot 10^{10} \text{N/m}^2$$

$$C_{33} = 10,55 \cdot 10^{10} \text{N/m}^2$$

$$C_{44} = 5,82 \cdot 10^{10} \text{N/m}^2$$

2°) Coefficients piézoélectriques du 2e ordre :

$$\begin{pmatrix} e_{11} & -e_{11} & 0 & e_{16} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e_{14} & -e_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$e_{11} = -0,198 \text{ C/m}^2$$

$$e_{14} = 4,11 \cdot 10^{-2} \text{C/m}^2$$