

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

en alternance entre

l'Institut de Réactivité, Electrochimie et Microporosité
(Université de Versailles Saint Quentin- En- Yvelines)

et

le Laboratoire de Chimie Physique (Université de Cocody-Abidjan)

par

présentée

A L'UNIVERSITE DE COCODY-ABIDJAN

Albert TROKOUREY

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet : Photodissolution de l'électrode semiconductrice InP de type n dans des électrolytes acides et Electropolymérisation de l'éthylènediamine : Applications aux capteurs

Soutenue le **23 AVRIL 1998** devant la commission d'examen composée de :

Président Yobou **BOKRA** Professeur à l'Université de Cocody-Abidjan

CoDirecteur Michel **HERLEM** Directeur de Recherche au CNRS (France)

Rapporteur Bernard **FAHYS** Professeur à l'Université de Besançon (France)

Examineur Siaka **TOURE** Professeur à l'Université de Cocody-Abidjan

Rapporteur Etchié **DEGNY** Professeur à l'Université de Cocody-Abidjan

CoDirecteur Thomas **DIACO** Maître de Conférences à l'Université de Cocody-Abidjan

**Mieux vaut la fin d'une chose que son commencement ;
mieux vaut un esprit patient qu'un esprit hautain.**

Esaïe 7/8

**Confie toi en l'Eternel de tout ton cœur et ne t'appuie pas sur ta sagesse.
Reconnais-le dans toutes tes voies et il aplanira tes sentiers.**

Proverbes 3/5-6

A mon épouse

A la mémoire de Papa et à celle de Maman

A mon frère aîné, mes sœurs et à tous mes parents

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en alternance entre l'Institut de Réactivité, Electrochimie et Microporosité (IREM-CNRS) sis à l'Université de VERSAILLES SAINT QUENTIN-EN-YVELINES et le Laboratoire de chimie physique de l'Université de COCODY-ABIDJAN avec l'aide financière de la MISSION de COOPERATION de l'ambassade de France en Côte d'Ivoire.

Il m'est particulièrement agréable de remercier toutes les personnes qui m'ont apporté, au cours de la réalisation de cette thèse, leur aide, appui et leurs conseils.

Mes sincères remerciements vont à l'endroit du Professeur Gilbert **Hervé** et du Professeur Gérard **Férey**, Directeur de l'IREM, qui ont bien voulu m'accueillir dans un des groupes de recherche de l'institut.

Toute ma gratitude est également exprimée à Monsieur **Bokra Yobou**, Professeur et Directeur du Laboratoire de chimie physique de l'Université de Cocody-Abidjan pour son efficacité à la réalisation de ce travail qu'il a régulièrement suivi.

Je voudrais tout particulièrement exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Michel **Herlem**, Directeur de Recherche au CNRS, pour sa constante disponibilité et sa grande rigueur scientifique qui ont facilité l'aboutissement de ce travail.

A Monsieur **Diacó** Thomas, Maître de Conférence, codirecteur de cette thèse, dont la remarquable identité de point de vue scientifique avec M. Herlem a permis de mener à bien ce travail, je voudrais dire sincèrement merci.

Monsieur, le Professeur **Touré** Siaka me fait l'honneur de juger ce travail en participant à ce jury. Je le prie de trouver ici l'expression de mes remerciements.

Je tiens à exprimer mes sentiments respectueux et reconnaissants au Professeur Bernard **Fahys**, du Laboratoire d'Electrochimie du Solide de l'Université de Franche-Comté à Besançon, qui a bien voulu consacrer une partie de son précieux temps pour m'accueillir dans son équipe puis juger cette thèse.

Je remercie également le Professeur **Dégny** Etchié d'avoir accepté d'être membre du jury et lui en suis profondément reconnaissant.

J'exprime également mes remerciements à Monsieur Arnaud **Etcheberry** et Madame Catherine **Debiemme Chouvy** pour leur participation à ce travail de même qu'à Madame Odile **Poliakoff** et Messieurs Guillaume **Herlem** et Charles **Mathieu** pour leur assistance technique lors des travaux et la réalisation matérielle du manuscrit.

Je m'en voudrais de ne pas relever la sympathie et la gentillesse dont j'ai été l'objet de la part de tout le personnel du groupe "électrochimie" de l'Institut Lavoisier (IREM).

Que tous les autres membres de cet institut trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Pour l'entraide et le réconfort dont ils ont fait preuve, j'exprime ma gratitude à tous les enseignants, chercheurs, thésards et personnel administratif du laboratoire de chimie physique de l'université de Cocody-Abidjan.

Enfin, j'exprime mes remerciements à tous ceux que je n'ai pu nommer ici.

SOMMAIRE GENERAL

INTRODUCTION GENERALE

1

CHAPITRE I

POTENTIEL DE BANDES PLATES ET NOMBRE DE CHARGES DE L'ELECTRODE SEMICONDUCTRICE InP DE TYPE n LORS DE SA PHOTO-OXYDATION DANS DES ELECTROLYTES ACIDES

INTRODUCTION	11
A. DESCRIPTION D'UN SEMICONDUCTEUR	12
I. Notions générales	12
I.1. Caractéristiques	12
I.2. Différents types de semiconducteurs	14
I.2.1. Semiconducteur intrinsèque	14
I.2.2. Semiconducteur extrinsèque	16
I.2.2.1. Semiconducteur de type p	17
I.2.2.2. Semiconducteur de type n	18
I.2.2.3. Semiconducteurs composés	20
I.3. Conductivité et mobilité électrique	20
I.4. Courant électrique dans un semiconducteur	21
B. DESCRIPTION D'UN ELECTROLYTE	23
I. Modèle énergétique de l'électrolyte	23
I.1. Relation entre énergie électronique et potentiel rédox	24
I.2. Relaxation et principe de Franck Condom	24
I.3. Modèle de Gerischer	25
C. JONCTION SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE	27
I. Jonction idéale à l'équilibre	27
I.1. Zone de Gouy-Chapman	30
I.2. Zone de Helmholtz	30
I.3. Zone de charge d'espace	31
I.3.1. Régimes du semiconducteur	32
I.3.1.1. Régime d'accumulation	33
I.3.1.2. Régime d'appauvrissement	33
I.3.1.3. Régime d'inversion	33

I.3.1.4. Régime de bandes plates	33
I.3.2. Potentiel dans la zone de charge d'espace	34
I.3.3. Epaisseur de la zone de charge d'espace	34
I.3.4. Capacité différentielle de la zone de charge d'espace	
1.4. Capacité totale de l'interface	35
1.5. Expression du potentiel de bandes plates	36
II. Jonction réelle à l'équilibre	38
II.1. Charges piégées en surface	38
II.2. Comportement énergétique	39
II.2.1. Glissement des bords de bandes par adsorption des ions	39
II.2.2. Glissement des bords de bandes par états en surface	
II.2.2.1. Effet de polarisation	40
II.2.2.2. Effet de potentiel de Fermi rédox	41
III. Processus causés par la photoexcitation d'un semiconducteur	43
III.1. Concepts généraux	43
III.2. Photocourant	44
III.3. Principe de la dissolution anodique	47
III.4. Echanges électroniques sous éclairnement	48
III.4.1. Echanges sous éclairnement en présence d'états en surface	49
III.4.2. Photodécomposition du semiconducteur	50
III.4.3. Phénomène de recombinaison des porteurs	50
III.4.4. Apport de l'analyse des courants d'oxydation sous éclairnement	50
D. POLAROGRAPHIE	52
I. Généralités	52
II. Différentes méthodes de polarographie	53
II.1. Méthode classique	53
II.1.1. Polarographie normale	53
II.1.2. Polarographie dérivée	55
II.2. Méthode impulsionnelle	56
II.2.1. Polarographie avec échantillonnage ou " Tast Polarography "	56
II.2.2. Polarographie à impulsions d'amplitude croissante ou polarographie impulsionnelle normale	56
II.2.3. Polarographie à impulsions d'amplitude constante ou polarographie impulsionnelle différentielle	57

III. Principe et méthodologie de la redissolution anodique	59
III.1. Première étape	59
III.2. Deuxième étape	61
E COMBINAISON COULOMETRIE-POLAROGRAPHIE	62
I. But	62
II. Conditions expérimentales	63
II.1. Capacité de la zone de charge d'espace	63
II.1.1. Principe de la mesure	63
II.1.2. Dispositif expérimental	63
II.2. Photocourant et coulométrie	64
II.3. Polarographie	65
III. Résultats	67
III.1. Potentiel de bandes plates	67
III.1.1. Courbes $i(V)$	67
III.1.2. Courbes $C(V)$ et $C^2(V)$	67
III.2. Photodissolution	70
III.2.1. Courbe $i(V)$ sous éclairnement	70
III.2.2. Quantité de charge	70
III.3. Polarographie	71
III.3.1. Polarogrammes	71
III.3.1.1. Polarogrammes dans H_2SO_4 0,5 M	71
III.3.1.2. Polarogrammes dans HCl 1 M	72
III.3.1.3. Ajouts de HCl 2 M dans des électrolytes de H_2SO_4 0,5 M	73
III.3.1.4. Ajouts de H_2SO_4 0,5 M dans des électrolytes de HCl 1 M	74
III.3.2. Concentrations d'indium	75
III.3.2.1. Méthode de détermination	75
III.3.2.1.1. Méthode d'étalonnage par des solutions séparées	75
III.3.2.1.2. Méthode de la droite d'étalonnage par ajouts	76
III.3.2.1.3. Méthode des ajouts dosés	76
III.3.2.1.3.1. Principe	76
III.3.2.1.3.2. Teneurs en indium	77
III.4. Nombre de charges	78
III.5. Epaisseur de InP enlevée	79

IV. Interprétation	80
IV.1. Potentiel de bandes plates	80
IV.1.1. Facteurs intrinsèques	80
IV.1.2. Facteurs extrinsèques	82
IV.2. Photodissolution	83
IV.3 Analyse de l'indium photodissous par polarographie	84
IV.4. Nombre de charges	88
CONCLUSION	94
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	96

CHAPITRE II

POLYMERISATION DE L'ETHYLENEDIAMINE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE

INTRODUCTION	101
I. GENERALITES	102
I.1. Etudes entreprises dans l'éthylènediamine et ses dérivés	102
I.2. Electrode transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor	103
I.2.1. Electrochromisme	103
I.2.2.. Avantages des systèmes électrochromes	104
I.2.3. Caractéristiques des systèmes électrochromes	104
I.2.3.1. Capacité d'écriture-effacement	104
I.2.3.2. Temps de réponse du système	105
I.2.3.3. Cyclabilité	105
I.2.3.4. Apparence du matériau électrochrome	106
I.2.4. Classification du matériau électrochrome	106
I.2.4.1 Electrochrome de type 1	106
I.2.4.2. Electrochrome de type 2	106
I.2.4.3. Electrochrome de type 3	107
I.3. Voltampérométrie cyclique	107
I.4. Notions sur la microbalance à quartz	109
I.4.1. Présentation	109
I.4.2. Principe de fonctionnement	110
I.4.3. Couplage microbalance à quartz - électrochimie	112

I.5. Notions sur la spectroscopie de photoélectrons X	113
I.5.1. Aspects généraux	113
I.5.2. Principe	114
II. PARTIE EXPERIMENTALE	116
II.1. Voltampérométrie cyclique	116
II.1.1. Appareillage	116
II.1.2. Cellule électrochimique	116
II.2. Microbalance à quartz	117
II.3. Instrumentation de la spectroscopie XPS	117
III. RESULTATS	118
III.1. Oxydation de l'EDA	118
III.1.1. Oxydation en milieu anhydre	118
III.1.2. Oxydation en milieu acide	120
III.1.3. Oxydation en milieu aqueux	120
III.1.4. Courbes intensité-potentiel	122
III.2. Etude à la microbalance à quartz	122
III.2.1. Etalonnage	122
III.2.2. Courbes gravimétriques	125
III.2.2.1. Dans l'EDA	125
III.2.2.2. Dans la Diéthylènetriamine	127
III.3. Résistance de la couche de passivation à l'immersion	128
III.3.3.1. Dans l'EDA	128
III.3.3.2. Dans l'eau	128
III.3.3.3. Dans le carbonate de propylène	130
III.4. Analyse de surface par XPS	132
IV. INTERPRETATION	136
IV.1. Passivation anodique de Pt dans l'EDA	136
IV.2. Passivation anodique de Pt dans d'autres amines	137
IV. 2.1 Critères de passivation	138
IV.2.2 Effet de substitution	138
IV 3. Mécanismes probables de polymérisation	140
IV.4. Oxydation de l'EDA	149
IV.5. Nature du polymère	150
CONCLUSION	153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	155

CHAPITRE III

POLYETHYLENIMINE : CARACTERISATION ET APPLICATIONS AUX CAPTEURS

INTRODUCTION	160
I. POLY(ETHYLENIMINE)	161
I.1. Synthèse	161
I.1.1. Méthode de Kern et Breinsen	161
I.1.2. Méthode de Dick	161
I.1.3. Méthode de Saegusa	163
I.1.4. Méthode de l'oxydation électrochimique de l'EDA	163
I.2. Domaines d'application de la PEI	167
I.2.1. Utilisation de la PEI comme polymère complexant	167
I.2.2. Utilisation de la PEI comme résine chélatante	167
II. CAPTEURS	169
II.1. Différents types de capteurs	170
II.1.1. Capteurs physiques	170
II.1.2. Capteurs physico-chimiques	170
II.2. Caractérisations physico-chimiques des couches de polymères formées à partir de l'EDA	171
II.2.1. Principe de l'impédancemétrie	171
II.2.2. Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)	177
II.2.3. Principe de la microscopie à effet de force atomique (AFM)	178
II.3. Dispositifs expérimentaux	183
II.3.1. Montage en impédancemétrie	183
II.3.2. Schéma de principe du MEB	184
II.3.3. Schéma de principe de l'AFM de contact	184
II.3.4. Procédure expérimentale de l'anodisation des électrodes	185
II.3.4.1. Anodisation	185
II.3.4.2. Mesures de ddp	185
III. RESULTATS	186
III.1. Evolution du courant au cours de l'anodisation	186
III.2. Concentrations des ions cuivriques	187
III.3. Concentrations des ions Ni ²⁺	188
III.4. Constante d'équilibre	190
III.4.1. Détermination de E ₀	191

III.4.2. Cas de Cu ²⁺ /Cu	192
III.4.3. Cas de Ni ²⁺ /Ni	192
III.5. Action des protons sur la surface d'électrode anodisée	193
III.6. Résistivité de la couche de polymère	195
III.6.1. Voltampérométrie et électrogravimétrie sur Pt poli	195
III.6.2. Impédancemétrie sur Pt recouvert de PEI	196
III.7. Observations par microscopies du polymère	198
III.7.1. Observation par MEB	199
III.7.2. Observation par AFM en mode « tapping »	200
III.8. Influence de la phtalocyanine de cobalt dans l'EDA	201
III.8.1. Avec Au poli	202
III.8.2. Avec Pt poli	203
III.9. Protection du Silicium poreux par un dépôt de polymère	204
IV. INTERPRETATION	206
IV.1. Résistivité de la PEI	206
IV.2. Exploration de la surface de l'électrode par microscopies	206
IV.3. Adsorption des ions métalliques par la PEI	207
IV.4. Compétition entre l'oxydation de Cu (0) et le dépôt de polymère	
IV.5. Réponse de la PEI vis-à-vis des protons	208
IV.6. Influence de la phtalocyanine de cobalt sur le polymère déposé	209
IV.7. Luminescence de Si poreux anodisé dans l'EDA	210
CONCLUSION	211
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	213
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	<i>216</i>
ANNEXES	221

RESUME

Le double objectif, portant sur la modification, par anodisation, de surface d'électrode semiconductrice ou non, concerne :

• d'une part, la microgravure de InP. Ceci, à travers l'épaisseur de InP dissoute et le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la photodissolution de ce matériau de type n dans des électrolytes acides. A cet effet, le nombre de charges nécessaire lors de la réaction photochimique à l'interface InP/électrolyte indifférent a pu être déterminé par la combinaison de la coulométrie et de la polarographie impulsionnelle différentielle. En outre, cette technique de dosage polarographique a montré que le milieu acide chlorhydrique convient le mieux dans le dosage d'éléments à l'état de trace du fait des valeurs assez élevées du courant de pic.

• d'autre part, le greffage, par oxydation de l'éthylènediamine, de la polyéthylènimine. Ce phénomène, suivi par le couplage de la microbalance à quartz et des méthodes électrochimiques, a permis de synthétiser un polymère très adhérent, de type polycristallin et ayant un caractère protecteur des surfaces d'électrodes métalliques ou semiconductrices anodisées. Il s'agit donc de la polyéthylènimine qui, par ailleurs, est un composé chélatant des ions métalliques et un détecteur de pH.

Mots-clés : photodissolution ; électrode semiconductrice ; coulométrie ; polarographie impulsionnelle différentielle ; nombre de charges ; oxydation de l'éthylènediamine ; microbalance à quartz ; polyéthylènimine ; greffage ; polymère très adhérent et polycristallin ; composé chélatant ; détecteur de pH

Abstract

The double aim in this work, about the anodic modification of electrode surfaces, is

• on the one hand, the micromachining of InP. For this purpose we established the mechanism of photodissolution reaction of n-InP in acid electrolytes. Then, the number of charges required was determined by using the combination of coulometry and differential pulse polarography. Elsewhere, the polarographic dosage showed that in chlorhydric media, the analysis of trace elements was better because of high peak currents.

• on the other hand, the grafting of a polymer through the oxydation of ethylendiamine followed by electrochemical quartz microbalance. It allowed to synthesize a sticky, protector, polymer having polycrystalline structure : polyethylenimine. This compound is also attractive for some metals ions and detector of pH.

Keywords : photodissolution ; semiconductor electrode; coulometry ; differential pulse polarography ; number of charges ; oxydation of ethylendiamine ; electrochemical quartz microbalance ; polyethylenimine ; grafting ; sticky and protector ; polymer ; polycrystalline structure ; detector of pH

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse, qui recouvre des travaux effectués dans le cadre des électrodes modifiées, par microgravure ou par dépôt, a eu un double objectif :

- ***Appréhender et mettre en œuvre** l'électrochimie sur (photo)électrodes semi-conductrices (SC) en étudiant le mécanisme de gravure par photo-oxydation d'un composé III-V, InP. Ceci afin de tenter d'expliquer la dispersion du nombre d'électrons trouvé dans la littérature en examinant l'influence éventuelle de l'intensité lumineuse d'une part et d'utiliser au mieux les concepts de cette électrochimie un peu particulière dans des domaines d'application tels que le photovoltaïque, la dépollution ou la détection-dosage d'impuretés minérales ou organiques d'autre part. C'est cette dernière application qui a paru la plus intéressante à développer par la suite, bien que dans un premier temps les semiconducteurs n'aient pas été mis en œuvre.*
- ***Puis réaliser un capteur** pour l'application mentionnée précédemment. Pour cela, la découverte suivante, découverte à laquelle j'ai participé, a été mise à profit : les diamines primaires, l'éthylènediamine par exemple, se polymérisent anodiquement à la surface d'électrodes. Il a été très vite soupçonné que le polymère pouvait servir à réaliser un tel capteur. Le deuxième objectif, en plus de la réalisation d'un capteur a d'abord consisté à caractériser le polymère formé et déduire le mécanisme de sa formation.*

Les crises de l'énergie ont donné une impulsion décisive aux études des piles photoélectrochimiques (PEC) c'est-à-dire aux jonctions semiconducteur / électrolyte. Très vite, la photoélectrochimie sur électrodes semiconductrices a pris de l'ampleur car son champ d'investigation ne se limite pas à la mise en œuvre des PEC qui permettent la réalisation de sources autonomes d'énergie à partir de l'énergie solaire stockée. Aussi l'utilisation des méthodes électrochimiques commence-t-elle à être très précieuse dans tout ce qui concerne la micro-électronique : préparation de surface, croissance de couches d'oxyde, décapage / dissolution, photogravure, dépôt de métaux...¹.

Ainsi la maîtrise des propriétés de surface des composés III-V est un sujet d'une grande importance technologique. En effet, certains de ces matériaux jouent un grand rôle dans le domaine de l'optoélectronique (on peut en particulier penser aux fibres optiques dont les "relais" sont des semiconducteurs). Il faut donc que les propriétés de ces composés se manifestent par une faible recombinaison en surface, des porteurs de charge. C'est le cas du phosphore d'indium (InP) qui, grâce à ses propriétés de surface, aisément modulables par électrochimie, possède une forte luminescence ².

¹ D. Guyomard - *Journal de chimie physique* **83-6** (1986) 355-388

² C. Kittel - *Introduction à la physique de l'état solide* Ed. Dunod (1972)

Notre étude a d'abord porté sur l'aspect électrochimique de l'interface InP/électrolyte. Cette jonction a bénéficié dès le début de son étude de sa position charnière située entre celle du semiconducteur/métal et celle du métal/électrolyte, deux jonctions qui, elles, sont mieux connues. Par contre, la comparaison systématique de la jonction semiconducteur/électrolyte avec ces modèles, n'a pas tenu suffisamment compte des différences existant entre ces trois jonctions et n'a pas permis à celle qui nous intéresse de trouver sa propre identité. Il se pose, par exemple, le problème de la référence énergétique qui, entre le métal et le semiconducteur est définie par le niveau de Fermi du métal, ce qui n'est pas le cas entre le semiconducteur et l'électrolyte. On doit alors utiliser comme référence celle correspondant à une situation de bandes plates c'est-à-dire à des potentiels obtenus par des méthodes d'extrapolation. L'aspect le plus important est sûrement la constitution de l'électrolyte en contact avec le semiconducteur (double couche) qui doit être différente de celle avoisinant le métal ; la nature électrostatique de l'interface doit être le reflet de la structure électronique du solide³. C'est ainsi que sur InP s'établit un échange acido-basique sur certains sites, échange qui n'existe pas sur les métaux usuellement utilisés par les électrochimistes, Hg ou Pt⁴. Ce qui conduit à une variation du potentiel de bandes plates avec le pH qui peut être nernstienne⁴.

L'étude de la jonction est menée à travers son aspect fondamental afin de mieux connaître cette interface particulière qui, depuis des années, suscite beaucoup d'intérêt. Les raisons de cet intérêt, d'abord liées à la conversion de l'énergie solaire par voie photoélectrochimique, s'étendent maintenant à d'autres domaines qui touchent aussi bien l'électrochimie que la physique des semiconducteurs : décapage et microgravure par "voie humide" (pour la réalisation de circuits MIS -métal/isolant/semiconducteur- ou MOS – métal/oxyde/semiconducteur- très rapides...). Le premier de ces domaines concernera par exemple les mécanismes de transfert mis en jeu lors des réactions ainsi que les possibilités de synthèse, activées en particulier par la lumière. Le second, en électronique, fera appel à cette interface pour préparer et caractériser les surfaces des semiconducteurs : décapage, croissance d'un oxyde...

Le choix du matériau InP (phosphure d'indium) tient d'une part à sa bonne caractérisation en physique du solide qui facilitera l'étude fondamentale d'une telle jonction. D'autre part, il repose sur les remarquables propriétés de surface de semiconducteur, d'où sa grande importance en optoélectronique⁵.

³ A.J. Bard & L.R. Faulkner - *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Editions Masson (1983)

⁴ F. Iranzo Marin, C. Debiemme-Chouvy, M. Herlem, J.-L. Sculfort et A. Etcheberry, *J. Electroanal. Chem.* 365 (1993) 283

⁵ R. Legros - *Physiques des semiconducteurs: Technologie - Diodes*. Editions Eyrolles (1974)

Dans le chapitre 1, l'étude porte sur la photoélectrochimie de matériaux III-V de type n, particulièrement l'interface du semiconducteur InP-n/solution électrolytique acide. Dans les conditions où la jonction est soumise à un éclairage d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu > E_g$), les mécanismes de dissolution anodique d'une entité élémentaire de InP impliquent un certain nombre de charges, principalement des trous lorsque l'on considère uniquement la bande de valence.

L'objectif a consisté à apporter une contribution à la détermination du nombre de trous mis en jeu lors de la photo-oxydation de InP-n dans les électrolytes indifférents H_2SO_4 0,5 M et HCl 1 M (les plus utilisés) au moyen de la combinaison coulométrie-dosage par polarographie et d'envisager l'étude du rôle éventuel de l'intensité lumineuse mise en jeu pour expliquer la dispersion des résultats de la littérature.

Par ailleurs, un autre aspect important de la jonction semiconducteur / électrolyte réside dans le phénomène de l'adsorption des ions sur la surface du semiconducteur. Il se crée dans la charge d'espace une capacité différentielle corollaire de la constitution de deux plans verticaux parallèles contenant des ions de charges contraires. Cette capacité permet d'accéder au potentiel pour lequel il n'y a pas de courbure de bandes : le potentiel de bandes plates⁶. La détermination de la valeur de ce potentiel permet d'effectuer dans des conditions favorables la photo-oxydation du matériau.

Par suite de la détermination du nombre de charges, une esquisse de mécanisme réactionnel sera proposée, en même temps que sera menée l'analyse de l'évolution des courants et des potentiels de pic de l'indium photodissous en fonction des concentrations des acides. De plus, l'épaisseur dissoute situera sur les opérations de microgravure réalisables sur InP-n dans ces électrolytes.

Le nombre de charges pourrait être davantage précisé au moyen d'une technique très moderne : le couplage de la microbalance à quartz à des méthodes électrochimiques. Le départ par voie photoélectrochimique de matière de l'électrode pourrait se mesurer très précisément grâce au quartz dont les propriétés piézo-électriques permettent d'effectuer des mesures très sensibles de variations de masse⁷. Mais le collage d'une faible masse (pour que la réponse de la microbalance reste linéaire) du matériau III-V, InP, sur le quartz est impossible car il faut que le matériau soit considéré comme semi-infini donc d'une épaisseur assez élevée d'une part, et le problème du collage lui-même, sans fuite électrique, se pose d'autre part. Nous n'avons donc pas pu utiliser cette méthode.

⁶ A. Henglein - *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **78** (1974) 1081

⁷ D. A. Buttry - *Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry*, 17 of Marcel Dekker Inc. New York (1993)

Par ailleurs, le groupe d'électrochimie s'intéressait à l'éthylènediamine ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) en abrégé EDA. C'est un solvant qui ressemble beaucoup à l'ammoniac dans lequel les électrons solvatés existent. Il assure des conductivités ioniques comparables aux meilleures conductivités obtenues à ce jour dans les électrolytes non-aqueux. Il est en outre connu comme étant un composé chélatant c'est-à-dire capable de fixer par liaison azote (présence de groupements amine) des ions adsorbés à la surface de l'électrode⁸.

Dans le deuxième chapitre donc, la partie la plus originale est l'étude de l'oxydation anodique de ce solvant qui conduit à la formation d'une couche de polymère à la surface de l'électrode aussi bien métallique (Pt, Au, Al), qu'en carbone vitreux ou semiconductrice (Si) avec un caractère électrochrome (FTO : oxyde d'étain dopé au fluor).

D'une manière générale tout le travail décrit dans ce manuscrit peut se placer dans le cadre de la modification de surface des électrodes. Les transferts électroniques en électrochimie se font via la surface des électrodes et dépendent de leur structure et de l'évolution de celle-ci. Les effets dus aux surfaces et interfaces sont donc d'une importance cruciale. Dans de telles configurations les procédures de passivation (les physiciens emploient ce terme pour désigner la stabilisation de la surface du matériau) et de décapage nécessitent une maîtrise des mécanismes qui peut-être difficile à atteindre.

Deux catégories de décapages existent : les uns sont réalisés en voie dite "humide", les autres en voie dite "sèche".

La première voie, la plus ancienne (utilisée ici) fait appel à des procédés de dissolution des matériaux en solution⁹. Son principal handicap est précisément la présence d'un milieu liquide peu compatible avec les impératifs d'une chaîne de fabrication. Ses atouts résident dans les faibles coûts de mise en œuvre, dans la flexibilité d'utilisation, dans ses possibilités de sélectivité vis-à-vis d'un paramètre métallique. En dépit des tentatives d'élimination de ce type d'attaque dans les étapes de production, cette voie de décapage est toujours largement utilisée. Les procédures de préparation initiale des substrats, l'élimination de certaines couches perturbées font largement appel à la chimie (ou à l'électrochimie) des solutions.

La deuxième catégorie met en œuvre des techniques d'abrasion très sophistiquées¹⁰. Leurs principales qualités sont leur intégration aisée dans la chaîne de production, leur précision dans la gravure, leur extrême sensibilité.

⁸ G. Charlot et B. Trémillon - *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*. Gauthier-Villars Editeur (1963)

⁹ H. Gerischer, N. Muller, O. Hoas - *J. Electroanal. Chem.*, 119 (1981) 41

¹⁰ J. Grimblot - *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électronique et ionique*. Editions Masson (1995)

Les désavantages sont à part le coût, les défauts importants qu'elles induisent dans les réseaux superficiels qui nécessitent des traitements ultérieurs. Un autre inconvénient tient au manque de sélectivité vis-à-vis de la nature du matériau, de son type de conduction ainsi qu'aux pertes de stoechiométrie et aux amorphisations qui sont générées.

Quant aux méthodes de passivation elles sont très nombreuses et nous ne les décrirons pas toutes. Certaines utilisent les propriétés chimiques et la réactivité des interfaces, par exemple la "sulfuration", d'autres consistent à évaporer ou mettre en place sur la surface un composé qui interagit faiblement mais protège de l'oxydation ultérieure.

Quelques voies de recherche plus structurées sont cependant explorées.

La première démarche consiste à utiliser les possibilités immenses de l'analyse de surface (XPS, AES, SIMS...) pour qualifier les procédures de décapage utilisées et l'exploration des surfaces au moyen de l'imagerie (microscopie à balayage électronique : MEB et microscopie à effet de force atomique AFM). On peut ainsi parfaitement caractériser l'état final et la topographie de la surface de la cible.

La seconde démarche, parfaitement compatible avec la précédente, essaie de déterminer le mécanisme réactionnel mis en jeu pendant le décapage ou lors de la formation du composé déposé.

La caractérisation et les applications du polymère déposé font l'objet du troisième chapitre. En effet, la forte réactivité des fonctions amines des solvants suscitent depuis une quinzaine d'années un grand intérêt tant sur le plan fondamental qu'industriel. Les polymères formés sont susceptibles d'être utilisés dans des domaines tels que la catalyse, la chromatographie liquide, la chélation de métaux ou la dépollution des eaux¹¹. Ce domaine concernant la dépollution des eaux est une des préoccupations du Laboratoire de chimie physique de l'Université de Cocody-Abidjan.

Enfin, les polymères synthétisés jouent le rôle de capteurs qui sont désormais le champ de nouvelles investigations dans l'élaboration de molécules complexes pour l'acquisition de paramètres de composition et des techniques d'analyse¹².

¹¹ G. Crini - *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (1995)

¹² J. Boudrant, G. Corrieu, P. Coulet - *Capteurs et mesures en Biotechnologie. Editions Lavoisier Tec et Doc.*(1994)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Guyomard - *Journal de chimie physique* **83-6** (1986) 355-388
- [2] C. Kittel - *Introduction à la physique de l'état solide* Ed. Dunod (1972)
- [3] A.J. Bard & L.R. Faulkner - *Electrochimie : Principes, méthodes et applications*, Editions Masson (1983)
- [4] F. Iranzo Marin, C. Debiemme-Chouvy, M. Herlem, J.-L. Sculfort et A. Etcheberry, *J. Electroanal. Chem.* **365** (1994) 283
- [5] R. Legros - *Physiques des semiconducteurs: Technologie - Diodes*. Editions Eyrolles (1974)
- [6] A. Henglein - *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **78** (1974) 1081
- [7] D. A. Buttry - *Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry*, 17 of Marcel Dekker Inc. New York (1993)
- [8] G. Charlot et B. Trémillon - *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*. Gauthier-Villars Editeur (1963)
- [9] H. Gerischer, N. Muller, O. Hoas - *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 41
- [10] J. Grimblot - *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électronique et ionique*. Editions Masson (1995)
- [11] G. Crini - *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (1995)
- [12] J. Boudrant, G. Corrieu, P. Coulet - *Capteurs et mesures en Biotechnologie*. Editions Lavoisier Tec et Doc.(1994)

CHAPITRE I

POTENTIEL DE BANDES PLATES ET NOMBRE DE CHARGES DE INP-n LORS DE SA PHOTO- OXYDATION DANS DES ELECTROLYTES ACIDES

Plan du chapitre I

INTRODUCTION

A. DESCRIPTION D'UN SEMICONDUCTEUR

I. NOTIONS GENERALES

- I.1. Caractéristiques
- I.2. Différents types de semiconducteurs
 - I.2.1. Semiconducteur intrinsèque
 - I.2.2. Semiconducteur extrinsèque
 - I.2.2.1. Semiconducteur de type p
 - I.2.2.2. Semiconducteur de type n
- I.3. Conductivité et mobilité électrique
- I.4. Courant électrique dans un semiconducteur

B. DESCRIPTION D'UN ELECTROLYTE

I. MODELE ENERGETIQUE DE L'ELECTROLYTE

- I.1. Relation entre énergie électronique et potentiel rédox
- I.2. Relaxation et principe de Franck Condon
- I.3. Modèle de Gerischer

C. JONCTION SEMICONDUCTEUR/ELECTROLYTE

I. JONCTION IDEALE A L'EQUILIBRE

- I.1. Zone de Gouy-Chapman
- I.2. Zone de Helmholtz
- I.3. Zone de charge d'espace
 - I.3.1. Régimes du semiconducteur
 - I.3.1.1. Régime d'accumulation
 - I.3.1.2. Régime d'appauvrissement
 - I.3.1.3. Régime d'inversion
 - I.3.1.4. Régime de bandes plates
 - I.3.2. Potentiel dans la zone de charge d'espace
 - I.3.3. Epaisseur de la zone de charge d'espace
 - I.3.4. Capacité différentielle de la zone de charge d'espace
- I.4. Capacité totale de l'interface
- I.5. Expression du potentiel de bandes plates

II. JONCTION REELLE A L'EQUILIBRE

- II.1. Charges piégées en surface
- II.2. Comportement énergétique

- II.2.1. Glissement des bords de bandes par adsorption ionique
- II.2.2. Glissement des bords de bandes par états en surface
 - II.2.2.1. Effet de polarisation
 - II.2.2.2. Effet de potentiel de Fermi rédox

III. PROCESSUS CAUSES PAR LA PHOTOEXCITATION D'UN S.C.

- III.1. Concepts généraux
- III.2. Photocourant
- III.3. Principe de la dissolution anodique
- III.4. Echanges électroniques sous éclairnement
 - III.4.1. Echanges sous éclairnement en présence d'états en surface
 - III.4.2. Photodécomposition du semiconducteur
 - III.4.3. Apport de l'analyse des courants d'oxydation sous éclairnement

D. POLAROGRAPHIE

I. GENERALITES

II. DIFFERENTES METHODES DE POLAROGRAPHIE

- II.1. Méthode classique
 - II.1.1. Polarographie normale
 - II.1.2. Polarographie dérivée
- II.2 Méthode impulsionnelle
 - II.2.1. Polarographie avec échantillonnage ou "Tast Polarography"
 - II.2.2. Polarographie à impulsions d'amplitude croissante ou polarographie impulsionnelle normale
 - II.2.3. Polarographie à impulsions d'amplitude constante ou polarographie impulsionnelle différentielle

III. PRINCIPE DE REDISSOLUTION ANODIQUE

- III.1. Première étape
- III.2. Deuxième étape

E. COMBINAISON COULOMETRIE-POLAROGRAPHIE

I. But

II. Conditions expérimentales

- II.1. Capacité de la zone de charge d'espace
 - II.1.1. Principe de la mesure
 - II.1.2. Dispositif expérimental
- II.2. Photocourant et coulométrie
- II.3. Polarographie

III. RESULTATS

III.1. Potentiel de bandes plates

III.1.1. Courbes $i(V)$

III.1.2. Courbes $C(V)$ et $C^{-2}(V)$

III.2. Photodissolution

III.2.1. Courbe $i(V)$ sous éclaircissement

III.2.2. Quantité de charge

III.3. Polarographie

III.3.1. Polarogrammes

III.3.1.1. Polarogrammes dans H_2SO_4 0,5 M

III.3.1.2. Polarogrammes dans HCl 1 M

III.3.1.3. Ajouts de HCl 2 M dans des électrolytes de H_2SO_4 0,5 M

III.3.1.4. Ajouts de H_2SO_4 0,5 M dans des électrolytes de HCl 1 M

III.3.2. Concentrations d'indium

III.3.2.1. Méthode de détermination

III.3.2.1.1. Méthode d'étalonnage par des solutions séparées

III.3.2.1.2. Méthode de la droite d'étalonnage par ajouts

III.3.2.1.3. Méthode des ajouts dosés

III.3.2.1.3.1. Principe

III.3.2.1.3.2. Teneurs en indium

III.4. Nombre de charges

III.5. Epaisseur de InP enlevée

IV. INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1. Potentiel de bandes plates

IV.1.1. Facteurs intrinsèques

IV.1.2. Facteurs extrinsèques

IV 2. Photodissolution

IV 3. Polarographie

IV.4. Nombre de charge

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

POTENTIEL DE BANDES PLATES ET NOMBRE DE CHARGES DE L'ELECTRODE SEMICONDUCTRICE InP DE TYPE n DANS DES ELECTROLYTES ACIDES

Introduction

Les interfaces semiconducteur/électrolyte présentent comme propriété essentielle, liée à la structure électronique des semiconducteurs, la photoexcitation des électrons par l'absorption de rayonnement lumineux. Des transferts de charge particuliers résultent de cette photoexcitation et donnent naissance aux réactions photoélectrochimiques lors de l'immersion du matériau dans les électrolytes.

L'étude, relativement récente, de ces processus a débuté par les considérations théoriques établies principalement par Gerischer en 1960¹.

Dans ce chapitre, l'étude porte sur la photoélectrochimie de matériaux III-V de type n, particulièrement l'interface du semiconducteur InP - n/solution électrolytique acide. Dans les conditions où la jonction est soumise à un éclairage d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu > E_g$), les mécanismes de dissolution anodique d'une entité élémentaire de InP impliquent un certain nombre de charges, principalement des trous lorsque l'on considère uniquement la bande de valence. Des travaux antérieurs² ont montré que pour le semiconducteur GaAs - n, le nombre de trous engagés dans le mécanisme réactionnel est de six. Par contre, dans le cas de InP - n, certaines investigations³ menées par mesure de photocourant initial dans des électrolytes acides n'ont pu aboutir à un nombre fixe de charges qui est tantôt 6 tantôt 8. Comme nous l'avons dit plus haut on peut penser que l'intensité de la lumière joue un rôle et que c'est le facteur qui varie d'un expérimentateur à un autre.

L'objectif dans ce chapitre consiste principalement à apporter une contribution à la détermination du nombre de trous mis en jeu lors de la photooxydation de InP-n dans les électrolytes indifférents H₂SO₄ 0,5 M et HCl 1 M au moyen de la combinaison coulométrie-dosage par polarographie et selon le résultat examiner le rôle de l'intensité de la lumière. Par suite, une esquisse de mécanisme réactionnel sera proposée, puis nous analyserons l'évolution des courants et des potentiels de pic de l'indium photodissous en fonction des concentrations des acides.

¹ B. Trémillon - *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2 Réactions et méthodes électrochimiques*. Edition Masson, Paris (1993)

² E.M. Khoumri - *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg* (1993)

³ S. Preusser, M. Herlem, A. Etcheberry & J. Jaume - *Electrochimica Acta* 37 (1992) 289-295

En outre, la détermination du potentiel de bandes plates, grandeur très importante pour tout semiconducteur, devrait nous situer sur la largeur de zone de charge d'espace, le nombre de porteurs majoritaires de l'électrode semiconductrice InP - n.

Pour cela, nous dégagerons premièrement des notions essentielles sur le semiconducteur, la solution électrolytique puis la jonction électrolyte/solution. Dans un deuxième temps, nous présenterons la méthode de polarographie impulsienne différentielle et le principe de la mesure de la capacité de la zone de charge d'espace.

Après la présentation et l'interprétation des résultats, nous dégagerons enfin les perspectives de ce travail.

Avant d'aborder l'étude d'une interface réelle, nous présentons les propriétés de chaque phase : solide, liquide, avant contact et les propriétés de l'interface lorsqu'elle se comporte de manière idéale.

A. DESCRIPTION D'UN SEMICONDUCTEUR

I. NOTIONS GENERALES

I.1. Caractéristiques

Les états atomiques supérieurs des atomes constituant un solide forment par recouvrement et interaction des bandes d'états énergétiques dites permises.

Un semiconducteur (SC) est un solide qui présente des orbitales vides et remplies très voisines au zéro absolu (à 0K). Celles-ci forment essentiellement des bandes continues (continuum); les orbitales liantes, remplies, constituent la bande de valence (B.V.) et les orbitales antiliantes vides constituent la bande d'énergie permise immédiatement supérieure, dite bande de conduction (B.C.). Ces deux bandes sont séparées par une région interdite d'énergie notée E_g (Figure I.1)⁴. Selon les valeurs de E_g , un solide est conducteur électrique, un isolant ou un semiconducteur.

Le niveau d'énergie le plus élevé de la bande de valence est noté par E_v et le plus bas niveau d'énergie de la bande de conduction est noté E_c .

⁴ R. Legros. *Physiques des semiconducteurs: Technologie-Diodes*. Editions Eyrolles, Paris (1974)

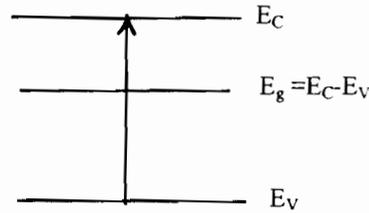


Figure I.1: Schéma d'un semiconducteur

Sous l'effet de l'excitation thermique, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction engendrant la création de charges positives h^+ appelées trous. En effet, à 0 K, tous les électrons de valence sont liés à leurs atomes; ils sont dans la bande de valence. A cette température, chaque atome est neutre et chaque paire électron-trou est liée et n'intervient en aucune façon : $n = 0$ (pas d'électron dans B.C.) et $p = 0$ (pas de trou dans B.V.). Quand la température croît, l'énergie moyenne des atomes (et des électrons) augmente et il arrive que certaines paires électron-trou se rompent : l'électron passe dans B.C. et le trou passe dans B.V., et leur énergie croît⁴. Dès la rupture de cette liaison avec l'atome, l'électron devient libre, son énergie est égale ou supérieure à E_C , et l'atome devient un ion positif. Cet ion capture aisément un électron à un atome voisin, donc se neutralise, tandis que l'autre atome, qui a perdu un de ses électrons de valence, devient un ion, qui capture à son tour un électron d'un autre atome, etc. En fait, c'est une particule (électron) qui se déplace et non l'ion positif car les atomes ne peuvent pas changer de place dans le cristal⁴. Puisque l'ion positif se neutralise, tandis qu'un atome voisin s'ionise, et ainsi de suite, de proche en proche, on est conduit à admettre que cette charge fictive $+q$, mobile, est ce qu'on appelle un trou (h^+). Il rend compte de ce qui se passe dans la bande de conduction mais peut aussi bien se fixer sur un autre niveau permis, s'il y en a (cas des semiconducteurs extrinsèques).

Dans la bande de conduction, les énergies des états permis sont du minimum d'énergie (E_C); leur expression s'écrit :

$$E = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*} \quad (I.1)$$

avec :

E : énergie des états permis

k : vecteur d'onde

m_n^* : masse effective des électrons de conduction

\hbar : $h/2\pi$; h étant la constante de Planck

Dans la bande de valence, le maximum énergétique étant égal à E_v , les états permis ont des énergies données par :

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p^*} \quad (I.2)$$

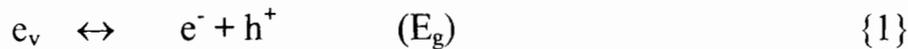
avec

m_p^* : masse effective des trous

I.2. Différents types de semiconducteurs

I.2.1. Semiconducteur intrinsèque

Sous l'effet de l'agitation thermique, des liaisons de valence entre atomes se rompent engendrant l'excitation d'un électron de la bande de valence vers les états permis les plus proches, ceux de la bande de conduction. Le processus est réversible et peut se représenter par une réaction d'équilibre quasichimique:



Un semiconducteur intrinsèque est un semiconducteur qui ne possède ni défaut physique ni défaut chimique. Il est d'une très haute pureté. et à mi-distance entre E_C et E_v , est situé le niveau d'énergie de Fermi (E_F).

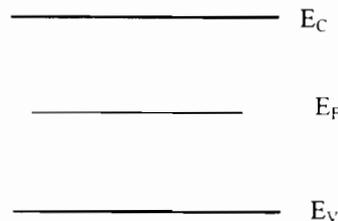


Figure I.2: Schéma d'un semiconducteur intrinsèque ($T > 0$ K)

Un tel semiconducteur ne peut être réalisé car un cristal possède nécessairement des défauts ponctuels de structure tels les défauts de Frenkel et de Schottky.

En effet, un cristal n'est jamais parfaitement pur ; quel que soit le degré de purification auquel on parvient, il subsiste toujours un résidu, plus ou moins

grand, d'atomes étrangers de nature mal connue. Cependant, du fait qu'on parvient à obtenir des concentrations relatives d'impuretés inférieures à 10^{-9} environ, le germanium (Ge) peut être considéré comme semiconducteur intrinsèque contrairement au silicium (Si).

La théorie des cristaux intrinsèques s'applique donc assez bien au cas du germanium, et moins à celui du silicium⁴.

Si n est la concentration des électrons (e^-) de conduction et p celle des trous (h^+) de la bande de valence, en appliquant la loi d'action de masse, on a:

$$n \cdot p = n_i^2 = \alpha \exp\left[\frac{-E_g}{kT}\right] \quad (I.3)$$

avec :

E_g : largeur de la bande interdite

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

n_i : concentration intrinsèque

Dans le régime intrinsèque, $n = p = n_i$ et pour des particules de spin $\frac{1}{2}$, obéissant au principe de Pauli, on introduit la probabilité d'occupation des états à une température T ou fonction de distribution de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)\right]^{-1} \quad (I.4)$$

avec

E_F : énergie de Fermi

E : énergie des niveaux permis

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

L'énergie de Fermi est une énergie de référence déterminée par la conservation du nombre total de particules dans le système.

Si $E - E_F \gg kT$, $f(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right)$ qui est le facteur de Boltzmann,

si $E_C - E_F > kT$, le gaz d'électrons est dit dégénéré et on peut utiliser comme $f(E)$ le facteur de Boltzmann. On obtient:

$$n = N_C \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{kT}\right); \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (I.5)$$

$$p = N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{kT}\right) ; N_V = 2\left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (I.6)$$

avec :

N_C : densité effective d'états de la bande de conduction

N_V : densité effective de trous de la bande de valence

$E_F - E_C$: potentiel chimique du gaz d'électrons

$E_V - E_F$: potentiel chimique du gaz de trous.

Pour un semiconducteur intrinsèque, l'énergie de Fermi est:

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_C} \quad (I.7)$$

avec :

E_V : maximum énergétique dans la bande de valence

E_C : minimum énergétique dans la bande de conduction

E_F : énergie de Fermi

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

N_C : densité effective d'états de la bande de conduction

N_V : densité effective de trous de la bande de valence

C'est le niveau de Fermi "intrinsèque" proche du milieu de la bande interdite. Le niveau de Fermi E_F est défini comme étant le niveau pour lequel la probabilité d'occupation est $\frac{1}{2}$ ⁴.

Le nombre de porteurs intrinsèques n'assure pas une conductivité suffisante pour des applications pratiques⁵. Pour se libérer de cette contrainte, on introduit dans le réseau cristallin du semiconducteur de faibles proportions d'éléments étrangers qui vont permettre d'augmenter le nombre de charges et améliorer ainsi les caractéristiques du semiconducteur. On parle alors de semiconducteurs extrinsèques ou dopés.

1.2.2. Semiconducteur extrinsèque

Un élément étranger X est caractérisé par un niveau d'énergie E_X . On sépare alors X en donneur D (s'il est susceptible de fournir un électron) et en accepteur A (s'il est susceptible d'en piéger un). L'élément X est d'autant plus facilement ionisé que son niveau électronique est proche de l'une des bandes et que la température est élevée. Si l'on considère des

⁵ D Guyomard - *Journal de chimie physique*, 83 (1986) 355-388

“ concentrations ” élevées de X, on obtient des semiconducteurs de type n ou de type p selon que le niveau de l'élément X est proche de la bande de conduction ou de la bande de valence; le niveau de Fermi est fortement déplacé.

L'excitation extrinsèque représente l'excitation des particules liées aux impuretés vers les états de conduction appropriés:

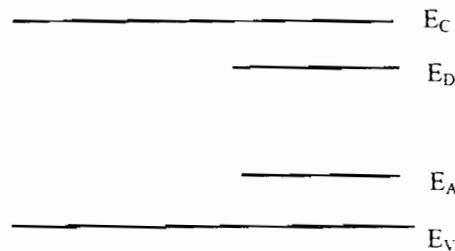
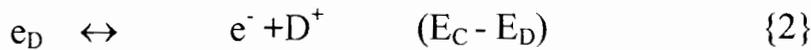


Figure I.3: Schéma d'un semiconducteur extrinsèque ($T > 0$ K)



D^+ et A^- désignent les donneurs et les accepteurs ionisées, porteurs d'une charge fixe.

Il existe deux types de semiconducteurs extrinsèques

1.2.2.1. Semiconducteur de type p

Un tel semiconducteur est dopé avec un atome accepteur d'électrons. Les porteurs majoritaires sont alors les trous de densité $p > n$.

$$p = n + N_A + N_D \text{ soit } p = n + N_A \text{ car } N_A \gg N_D \quad (I.8)$$

avec :

n : concentration des électrons

p : concentration des porteurs

N_A : densité d'état des accepteurs d'électrons

N_D : densité d'état des donneurs d'électrons

Le niveau de Fermi est proche de la bande de valence. En faisant l'approximation que tous les accepteurs d'électrons sont ionisés à la température de travail, on peut écrire que $p = N_A$. La position du niveau de Fermi dans ce cas a pour expression:

$$E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{p} \quad (I.9)$$

avec :

E_F : niveau de Fermi

E_V : maximum énergétique dans la bande de valence

N_V : densité effective de trous de la bande de valence

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

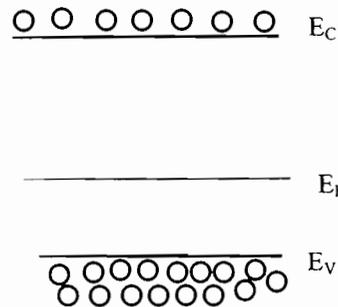


Figure I.4: Schéma d'un semiconducteur de type p ($T > 0K$)

I.2.2.2. Semiconducteur de type n

Un tel semiconducteur est dopé avec un atome donneur d'électrons. Les porteurs majoritaires sont alors les électrons de densité $n > p$.

$$n = p + N_D - N_A \text{ soit } n = p + N_D \text{ car } N_D \gg N_A \quad (I.10)$$

Le niveau de Fermi de ce semiconducteur est proche de la bande de conduction. En faisant l'approximation que tous les donneurs d'électrons sont ionisés à la température de travail, on peut écrire que $n = N_D$. La position du niveau de Fermi dans ce cas a pour expression:

$$E_F = E_c - kT \ln\left(\frac{N_c}{n}\right) \quad (\text{I.11})$$

avec :

E_F : niveau de Fermi

E_C : minimum énergétique dans la bande de conduction

N_C : densité effective de trous de la bande de valence

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

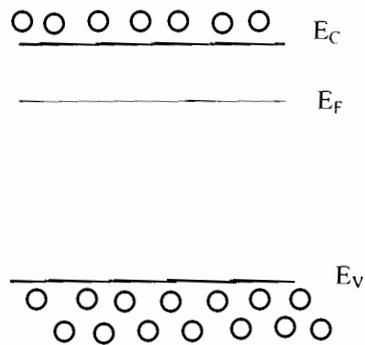


Figure I.5: Schéma d'un semiconducteur de type n ($T > 0$ K)

I.2.2.3. Semiconducteurs composés

Il s'agit principalement de semiconducteurs qui contiennent deux ou trois éléments distincts.

Concernant les premiers, sont essentiellement considérés les éléments dont la somme des valences est égale à huit: semiconducteurs III-V, semiconducteurs II-VI, et I-VII. Les études les plus fréquentes portent sur les composés III-V en raison de la grande variété de leur largeur de bande et des mobilités de porteurs élevées: on peut citer GaAs, GaSb, InAs et surtout InP qui fait l'objet de ce travail et dont quelques propriétés sont présentées en Annexe I.A.

S'agissant du second groupe, ce sont des composés ternaires: $Al_xGa_{1-x}As$, $Sn_xPb_{1-x}Te$, InP_xAs_{1-x}

Les semiconducteurs binaires sont des composés correspondant à une formule chimique déterminée⁴: un atome trivalent pour un atome pentavalent; l'excès, même faible, de l'un ou de l'autre composant modifie fortement les propriétés du semiconducteur, donnant des cristaux de type p (excès du composant III) ou de type n (excès du composant V).

La plupart des composés binaires cristallisent dans le système de la blende (ZnS) qui n'est autre que le système du diamant et celui, aussi, du silicium et du germanium, dans lequel les atomes sont arrangés de façon telle que chaque atome III ait quatre voisins V. La maille élémentaire est un tétraèdre régulier: un atome III est en son centre et quatre atomes V sont aux sommets du tétraèdre et vice versa (Annexe I.B). Les liaisons des composés III-V sont en majeure partie homopolaires, et en partie ioniques⁴.

I.3. Conductivité électrique et Mobilité

La conductivité électrique des semiconducteurs intrinsèques s'exprime par la relation

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (I.12)$$

avec

σ : conductivité

e : charge de l'électron

μ_n : mobilité de l'électron

μ_p : mobilité du trou

n : concentration des électrons

p : concentration des trous

Certains composés III-V ont un intérêt particulier parce qu'ils ont d'une part une bande interdite un peu plus large que celle du silicium (en particulier AlSb, GaAs, InP) ce qui permet de les faire fonctionner à haute température et d'autre part des mobilités plus grandes que celles du silicium (du moins pour les électrons) ce qui permet leur emploi à des fréquences plus élevées⁴.

La mobilité est, par définition, la mesure de la vitesse d'entraînement v par unité de champ électrique E .

$$\mu = \frac{|v|}{E} \quad (\text{I.13})$$

La mobilité intrinsèque, indépendante de la concentration en impuretés, décroît quand la température augmente et son analyse exacte prend en compte les détails de la structure de la bande. De manière générale, la mobilité croît quand la masse effective décroît.

Dans le régime de température où la mobilité est limitée par l'interaction avec les impuretés ionisées, une formule générale dite de Brooks-Herring s'applique⁴.

$$\mu_i = \frac{64\pi^{1/2} \varepsilon_0^2 \varepsilon^2 (2k_B T)^{3/2}}{q^3 m^{*1/2} \sum Z_i^2 N_i} \left[\ln \frac{24m^* \varepsilon_0 \varepsilon k_B^2 T^2}{q^2 \hbar^2 n} \right]^{-1} \quad (\text{I.14})$$

avec

ε : permittivité relative

ε_0 : permittivité du vide

N_i : concentration des impuretés chargées (donneur et accepteur)

Z_i : charge effective des impuretés chargées par rapport au réseau

m^* : masse effective des impuretés

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

\hbar : $h/2\pi$; h étant la constante de Planck

n : concentration de porteurs libres, électrons ou trous

I.4. Courant électrique dans un semiconducteur

Un semiconducteur contient deux types de charges mobiles : les électrons et les trous, qui peuvent se déplacer sous l'influence d'une part d'un champ électrique (courant de conduction), d'autre part d'un gradient de concentration (courant de diffusion). Le courant électrique qui traverse un semiconducteur est

donc, en général, la somme d'un courant d'électrons et de trous, chaque composante contenant deux termes:

Pour les électrons, le flux d'électrons a pour expression :

$$\vec{F}_n = -D_n \overrightarrow{\text{grad}n} - n\mu_n \vec{E} \quad (\text{I.15})$$

avec

D_n : coefficient de diffusion relative aux électrons

n : concentration des électrons

μ_n : mobilité des électrons

\vec{E} : champ électrique

la densité de courant est :

$$\vec{j}_n = -q\vec{F}_n \quad (\text{I.16})$$

avec

q : charge de l'électron

\vec{F}_n : flux d'électrons

Pour les trous,

le flux de trous a pour expression:

$$\vec{F}_p = -D_p \overrightarrow{\text{grad}p} + p\mu_p \vec{E} \quad (\text{I.17})$$

avec

D_p : constante de diffusion relative aux trous

p : concentration des trous

μ_p : mobilité des trous

\vec{E} : champ électrique

la densité de courant correspondante est:

$$\vec{j}_p = q\vec{F}_p \quad (\text{I.18})$$

avec

q : charge de l'électron

\vec{F}_p : flux de trous

Quel que soit le type de semiconducteur, on a :

$$\vec{j}_n = qD_n \overrightarrow{\text{grad}n} + q\mu_n n\vec{E} \quad (\text{I.19})$$

$$\vec{j}_p = -qD_p \overrightarrow{\text{grad}p} + q\mu_p p\vec{E} \quad (\text{I.20})$$

La densité de courant, dans chaque section du semiconducteur, est

$$\vec{j} = \vec{j}_n + \vec{j}_p \quad (\text{I.21})$$

B. DESCRIPTION DE L'ELECTROLYTE

Le semiconducteur a été décrit en termes de niveaux d'énergie électronique, la solution électrolytique est caractérisée par son potentiel redox. Pour pouvoir comprendre et interpréter les transferts de charges entre les deux milieux, une description de la solution en terme de niveaux d'énergie électroniques est couramment faite⁵.

I. MODELE ENERGETIQUE DE LA SOLUTION

La description d'un tel modèle est délicate car l'effet du solvant polaire (électrolyte) entourant l'ion sur les niveaux électroniques n'est pas négligeable. Les dipôles associés aux molécules de solvant sont capables de se mouvoir beaucoup plus facilement que les atomes du solide⁶. La probabilité de transfert électronique entre une électrode et un ion en solution dépendra des niveaux d'énergie de l'ion à l'instant du transfert, ce qui explique l'importance des fluctuations thermiques auxquelles sont soumis les dipôles du solvant⁷.

L'analyse de la fluctuation des niveaux d'énergie a été développée de manière classique par Marcus puis à partir d'un modèle quantique par Dogonadze et Christov^{8,9,10}.

Il ressort que le niveau d'énergie de l'électron dans le solide et celui de l'ion dans l'électrolyte doivent être sensiblement égaux pour que le transfert ait lieu soit directement soit par effet tunnel.

Gerischer¹¹ a abouti aux mêmes conclusions en utilisant l'approximation de l'oscillateur harmonique pour analyser les fluctuations.

Les niveaux d'énergie électroniques d'un ion ou d'une molécule en solution montrent la tendance de chaque espèce à accepter ou à donner un électron quand elle s'approche de l'interface⁷.

⁶ W. P. Gomes - *L'interface semiconducteur/électrolyte. Ecole d'été de l'Université de Bordeaux* 9-15 Décembre 1984

⁷ J.O'M. Bockris and S.U.M. Khan - *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. N.Y. Plenum Press (1993)

⁸ R.A. Marcus - *J.Chem.Phys.* **24** (1956) 966; **43** (1965) 679

⁹ R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetsov, A.A.Chernenko - *Russ.Chem.Rev.* **34** (1965) 759

¹⁰ S. C. Christov - *Ber.Buns.Ges.* **79** (1975) 357

¹¹ H.Gerischer - *Z.Phys.Chem. (Frankfurt)* **26** (1960) 233; **27** (1961) 40

I.1. Relation entre énergie électronique et potentiel rédox

On définit des états électroniques dans l'électrolyte de la façon suivante : ce sont des états localisés qui appartiennent aux ions ou molécules du couple rédox. Les espèces oxydées constituent les états vacants et les espèces réduites les états occupés⁵. Le niveau de Fermi d'un système rédox ($\xi_{f,\text{rédox}}$) peut donc se déduire du potentiel rédox suivant la relation :

$$\xi_{f,\text{rédox}} = -eE \quad (\text{I.22})$$

avec :

e : charge de l'électron

E : énergie des états permis

Par convention, ce niveau d'énergie est exprimé en eV par rapport à l'énergie de Fermi du système H_2/H^+ en milieu aqueux.

I.2. Relaxation et principe de Franck Condon

La définition du niveau de Fermi de l'électrolyte redox ne suffit pas pour la modélisation des transferts de charges entre le solide (métal ou semiconducteur) et la solution¹². Les niveaux électroniques des espèces réductrices et oxydantes doivent être pris en considération en tenant compte de la différence de solvation des ions Red et Ox⁵.

Le Principe de Franck-Condon affirme que le transfert d'électron à partir d'une espèce rédox est extrêmement plus rapide (d'un facteur 100) que le phénomène de relaxation de la coquille de solvation de cette espèce. On considère donc que l'ion et sa coquille de solvation sont "gelés" pendant le transfert d'électron. Il n'y a donc pas d'énergie dissipée pendant le transfert électronique.

Par conséquent, le transfert d'électron se fait par effet tunnel entre des niveaux de même énergie de part et d'autre de l'interface. La réorganisation de la coquille de solvation de l'ion intervient dans un deuxième temps.

Un modèle très simple (modèle de Gerischer) considère que les niveaux d'énergie fluctuant avec le temps sont des bandes d'énergie.

¹² H. Gerischer - *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors; Fundamentals and developments. Proc. NATO advanced. M. Schiavello. Ed.Reidel.Publ. Italy (1985)*

I.3. Modèle de Gerischer

Considérons un couple rédox en solution et décrivons ce modèle par le modèle de Gerischer.

On suppose que le principe de Franck-Condon est valable. Durant le transfert électronique, les atomes et les ions sont gelés dans leur position ; le mouvement des ions n'intervient qu'après le transfert.

La forme réduite a des niveaux d'énergie plus bas que la forme oxydée. L'espèce Red se comporte comme un donneur d'électrons et l'espèce Ox comme un accepteur.

Le passage de l'état Red à l'état Ox comporte plusieurs stades. L'électron transféré de l'espèce Red vers l'électrode laisse le système dans une configuration instable qui nécessite du fait du changement de l'état de charge, une réorganisation de la coquille de solvation et cela nécessite une énergie de réorganisation qui dépend de l'espèce. En notant cette énergie λ , on considère que l'état "Ox" est situé à λ au dessus du niveau $E_{F,Redox}$ tandis que le niveau Red est situé à λ en dessous de $E_{F,Redox}$ ¹¹. λ varie entre 0,3 et 1,6 eV selon la nature du système rédox.

La densité d'états de chaque espèce dans l'état d'énergie E est:

$$D_{Red}(E) = C_{Red} W_{Red} \quad (I.23)$$

$$D_{Ox}(E) = C_{Ox} W_{Ox} \quad (I.24)$$

avec :

C_{Ox} : Concentration de Ox

C_{red} : Concentration de Red

W_{ox} : fonction de probabilité associée à Ox

W_{red} : fonction de probabilité associée à Red

Les fonctions de probabilité associées aux espèces sont exprimées par les relations suivantes¹¹:

$$W_{Red} = (4\pi\lambda_{Red}kT)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_{Red}^0)^2}{4\lambda_{Red}kT}\right] \quad (I.25)$$

$$W_{Ox} = (4\pi\lambda_{Ox}kT)^{-1/2} \exp\left[-\frac{(E - E_{Ox}^0)^2}{4\lambda_{Ox}kT}\right] \quad (I.26)$$

avec

T : température absolue

k : constante de Boltzmann

E : énergie des niveaux permis

λ_{Ox} : énergie de réorganisation de l'espèce Ox

λ_{Red} : énergie de réorganisation de l'espèce Red

E_{Ox}^0 : énergie la plus probable pour les états inoccupés de la solution

E_{Red}^0 : énergie la plus probable pour les états occupés de la solution

Le potentiel standard d'oxydoréduction correspond au niveau de Fermi Redox en solution à l'équilibre. Cette représentation est donnée à la figure I.6.

Cette définition d'un potentiel de Fermi Redox $E_{F,Redox}$ est commode mais devient complexe lorsque l'électrolyte est indifférent. Dans ce cas, le potentiel de Fermi de la solution sera situé entre les deux niveaux Redox du solvant (par exemple, dans une solution aqueuse entre les niveaux H^+/H_2 et OH^-/O_2).

En fait, en milieu électrolytique support, les états en surface ou les états d'interface jouent un rôle primordial sur le niveau de Fermi de la solution.

Il résulte de ce modèle que l'électrolyte rédox est entièrement défini du point de vue énergétique soit par l'énergie de Fermi rédox $E_{F,Redox}$ et l'énergie de réorganisation des espèces λ , soit par son affinité électronique et son énergie d'ionisation.

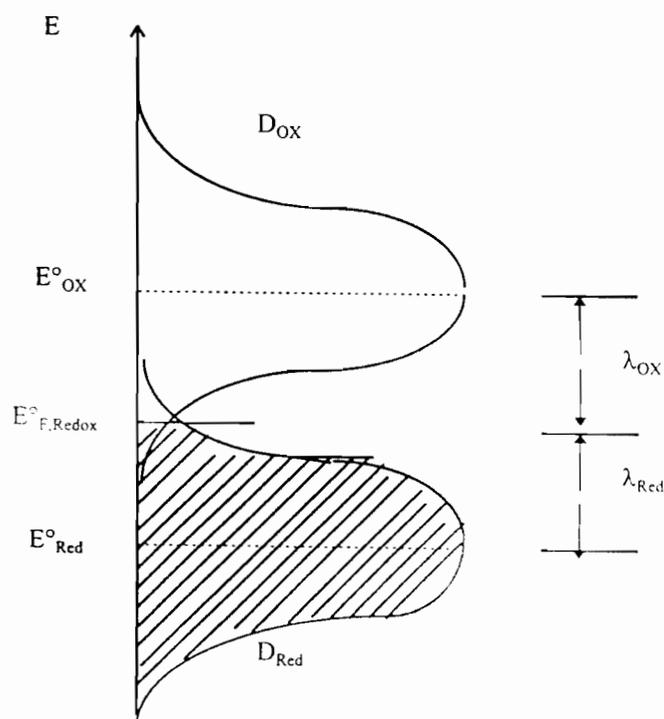


Figure I.6: Distribution d'états occupés et vacants dans l'électrolyte

C JONCTION SEMICONDUCTEUR / ELECTROLYTE

Il existe deux types de jonctions

I JONCTION IDEALE A L'EQUILIBRE

Avant immersion, le système est formé de deux phases, chacune étant à l'équilibre. Le semiconducteur et l'électrolyte ont en général des énergies de Fermi différentes⁵.

L'immersion du semiconducteur dans l'électrolyte support (c'est-à-dire sans couple rédox non intentionnellement ajouté), provoque un équilibre entre les deux phases en présence et conduit à un ajustement des niveaux de Fermi de part et d'autre de la jonction. Cela se traduit par un mouvement de charges de la phase d'énergie E_F la plus élevée vers la phase d'énergie E_F la plus faible⁵. Après contact, l'équilibre, rompu au moment du contact, s'établit grâce au transfert de charges entre les deux phases ce qui se traduit par une différence de potentiel entre la surface et l'intérieur de chacune des phases. En fait, l'échange de charges s'arrête dès que les niveaux E_F s'égalisent de part et d'autre de l'interface¹³. La figure I.7 décrit cette situation d'un point de vue énergétique.

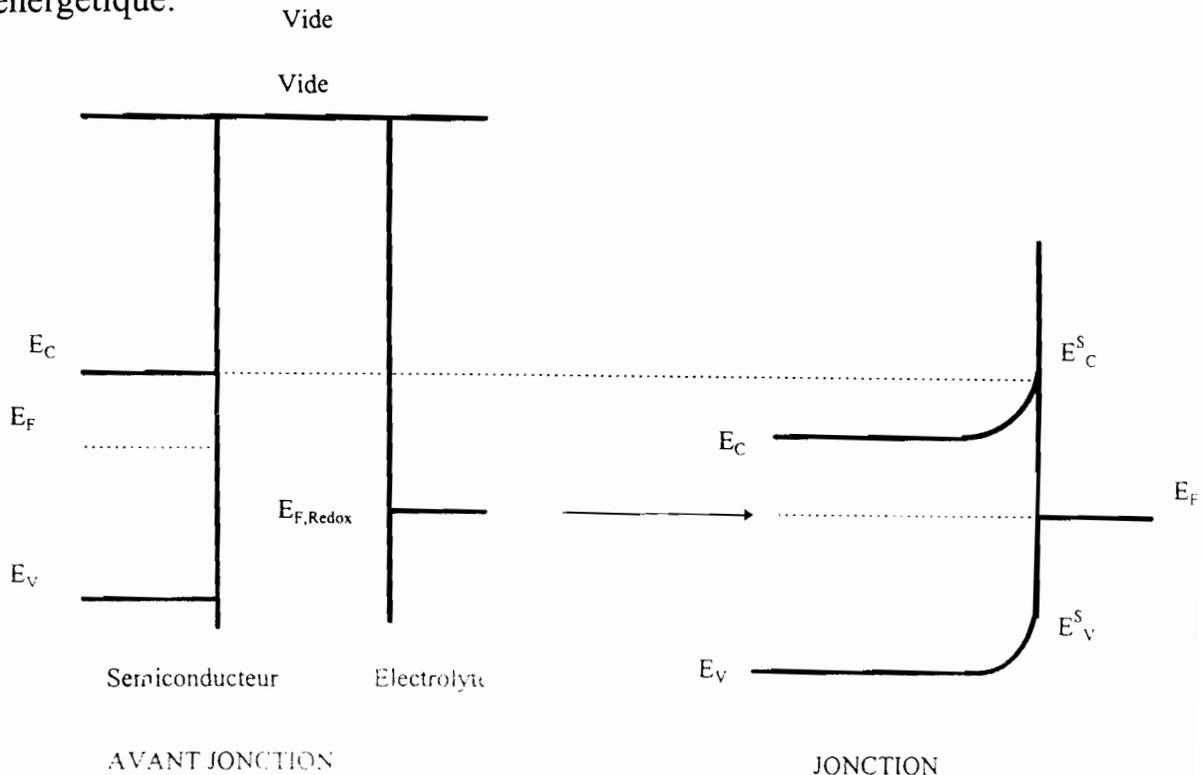


Figure I.7: «Formation» de la jonction semiconducteur/électrolyte.

¹³ A. Etcheberry - Thèse de Doctorat d'États-Unis - Université de Paris VII (1985)

D'un point de vue énergétique, le semiconducteur est totalement défini par son affinité électronique, ses énergies de bandes de valence E_V et de conduction E_C et par son niveau de Fermi qui caractérise le niveau énergétique d'occupation des électrons¹⁴. Le modèle de Gerischer^{15,16} définit également un pseudo-niveau de Fermi pour la solution qui physiquement correspond au potentiel standard du couple rédox et qui assure les transferts électroniques. Les échelles d'énergie diffèrent mais peuvent s'intégrer dans une même échelle absolue d'énergie¹⁷. En première approximation, le niveau de Fermi du couple rédox en solution ($E_{F,él}$) est relié à son potentiel standard rédox $V^0_{ox/red}$ donné par rapport à l'électrode de référence (E.C.S.) selon la relation:

$$E_{F,él} = -(4,75 + eV^0_{ox/red}) \quad (I.27)$$

Lors de la formation de la jonction, les bords des bandes sont supposés bloqués en surface et le système évolue vers un état d'équilibre où les niveaux de Fermi s'égalisent par transfert de charges à travers les bandes de conduction ou de valence selon le type de semiconducteur.

La densité de charges libres présente dans le semiconducteur est beaucoup plus faible que celle présente dans la solution électrolytique de teneur en sel indifférent de l'ordre de $C = 0,1$ M. En effet, les ordres de grandeur sont les suivants : $N = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{18} cm^{-3} dans le solide et $N = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ dans le liquide. Il en résulte que la charge est répartie sur une épaisseur beaucoup plus importante du côté semiconducteur que du côté électrolyte⁵. Ce qui se traduit par l'établissement d'une interface chargée comprenant trois régions distinctes (Figure I.8):

¹⁴ M.A. Butler, D.S. Ginley - *J. Mat. Sci.* **15** (1980) 1;
J. Electrochem. Soc. **127** (1980) 5273;
Et Chem. Phys. Lett. **47** (1977) 318

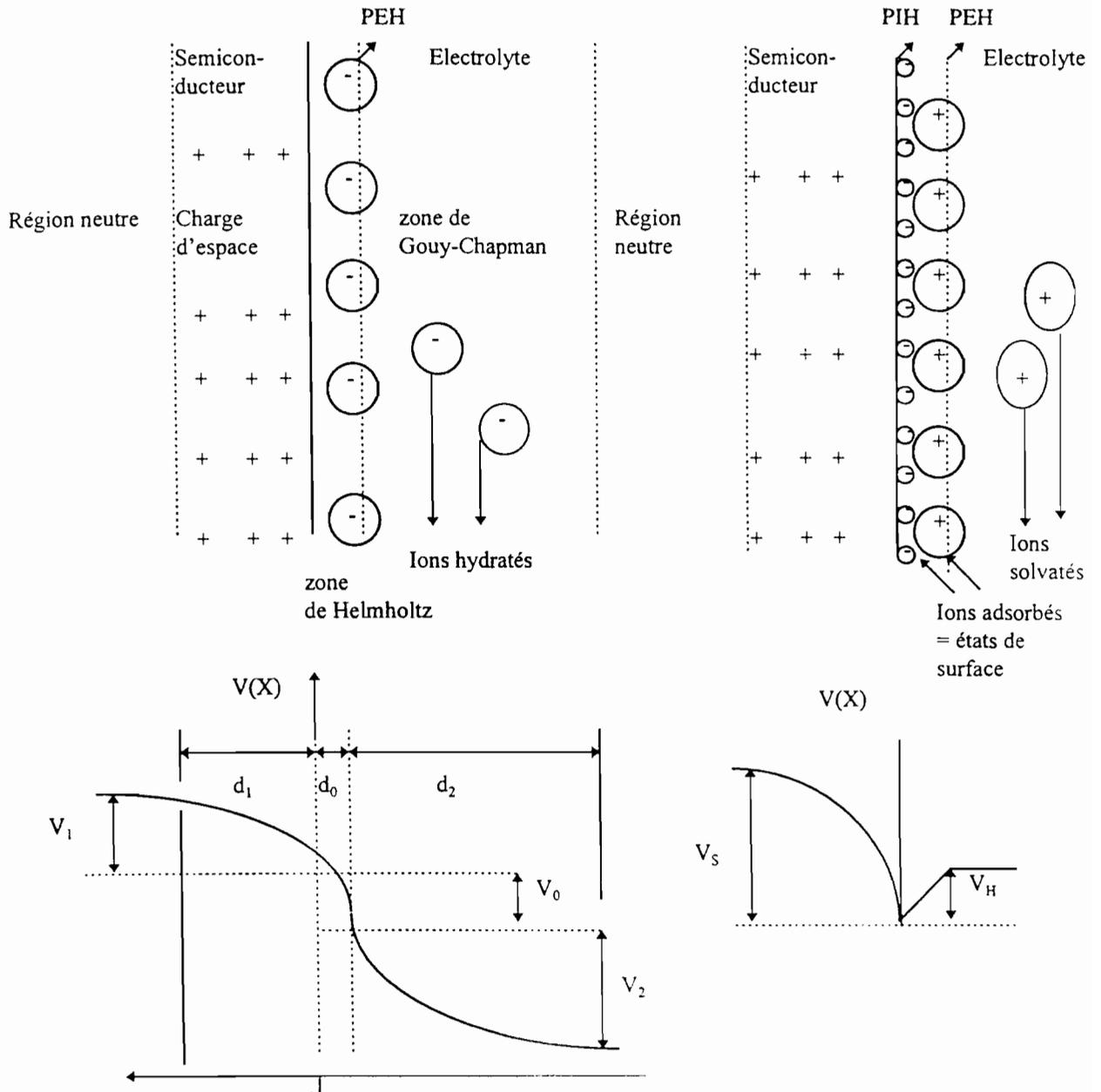
¹⁵ H.Gerischer - *Z.Phys.Chem.N.F.* **25** (1960) 223

¹⁶ H.Gerischer - dans " *Physical chemistry* " (An Advanced Treatise)
Vol.IX A, H.Eyring (Ed.), Academic Press, N.Y., (1970) 463

¹⁷ *Id. in Electrochem. and Electrochem. eng.*, Vol.1,

A.Henglein, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **78** (1974) 1081

- * zone de Gouy-Chapman
- * zone de Helmholtz
- * zone de charge d'espace



(a) Cas idéal sans adsorption

(b) Cas réel

Figure I.8: Schéma de l'interface semiconducteur/électrolyte

I.1. Zone de Gouy-Chapman

Elle commence du plan formé par les ions adjacents à la surface du semiconducteur et s'étend vers l'intérieur de la solution. Elle est constituée d'un excès d'ions libres de même signe (ions hydratés) présents dans l'électrolyte indifférent. En pratique, la teneur en sel indifférent de la solution est toujours au moins égale à 0,1 M. Dans ces conditions, cette zone a une épaisseur négligeable.

I.2. Zone de Helmholtz

Deux structures de la zone de Helmholtz sont envisageables selon l'existence ou l'absence d'une adsorption d'ions à la surface du semiconducteur.

♣ Sans adsorption, elle est formée d'une zone dense constituée d'ions hydratés adjacents au semiconducteur. Cette solvation définit la limite de la zone et la situe à environ 0,4 nm de la surface du semiconducteur. Cette limite est notée PEH pour Plan Externe de Helmholtz (cas de la jonction idéale). Ce plan limite la zone d'ions solvatés les plus proches de la surface du matériau.

♣ Avec adsorption, on définit à l'intérieur de la zone une nouvelle limite notée PIH pour Plan Interne de Helmholtz. Elle est déterminée par les ions non solvatés adsorbés (cas de la jonction réelle). On y trouve donc des charges ioniques adsorbées spécifiquement, des états de surface et des dipôles du solvant⁵.

En fait, cette zone sépare la surface du semiconducteur du plan d'ions solvatés les plus proches (PEH). Elle s'étend à partir de la surface du semiconducteur vers l'intérieur de la solution.

Les deux plans sont distants de d_0 (e_H) qui est en fait l'épaisseur de la zone de Helmholtz. Celle-ci est de l'ordre de 0,5 nm⁵. Cette partie concerne la jonction réelle qui sera détaillée par la suite.

Pour obéir à la condition de neutralité électrique globale à la surface, la somme des charges localisées de part et d'autre de l'interface doit être nulle et l'équation suivante doit être vérifiée:

$$Q_{SC} + Q_i + Q_{EL} = 0 \quad (I.28)$$

A l'équilibre, Q_{SC} , charge présente dans la zone de charge d'espace, est répartie sur une épaisseur importante, l'origine étant que la densité de charges dans le semiconducteur est beaucoup plus faible que celle de l'électrolyte.

Q_i est attribuée à la charge fixée dans l'interface. Elle peut être due à une adsorption ionique, cas de l'équilibre acido-basique ou avoir pour origine une variation de population des états de surface du matériau.

Q_{EL} correspond à la contre-charge des espèces chargées en solution qui assure la neutralité électrique de l'ensemble lorsque la couche diffuse est négligeable.

Q_H est la charge concentrée dans le plan externe de Helmholtz.

D'après l'équation de neutralité électrique

$$Q_{SC} + Q_i + (-Q_H) = 0 \quad (I.29)$$

on peut considérer la couche de Helmholtz comme un condensateur plan dont la charge est:

$$Q_H = Q_{SC} + Q_i \quad (I.30)$$

et dont la constante diélectrique est ϵ_H . La capacité C_H s'écrit:

$$C_H = \frac{dQ_H}{dV_H} = \frac{d(Q_{SC} + Q_i)}{dV_H} = \frac{\epsilon_H \epsilon_0}{e_H} \quad (I.31)$$

avec:

ϵ_0 : permittivité du vide

ϵ_H : permittivité de la zone de Helmholtz

e_H : épaisseur de la zone de Helmholtz ($=d_0$)

I.3. Zone de charge d'espace

C'est la zone appauvrie en porteurs majoritaires près de la surface du semiconducteur. En effet, lorsque le niveau de Fermi de l'électrolyte rédox est situé dans la bande interdite du semiconducteur, l'égalisation des niveaux de Fermi lors du contact est assuré par un transfert de charges majoritaires du solide vers le liquide.

La charge présente à la surface du semiconducteur est due aux impuretés dopantes ionisées⁵. Les caractéristiques de cette région ne dépendent pas de la façon dont s'est formée cette charge d'espace ni de la répartition de la contre-charge présente dans l'électrolyte. Elles dépendent du type et du régime de semiconducteur.

A partir de l'équation de Boltzmann, les concentrations en électrons dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence, à la surface du

semiconducteur dépendent de la chute de potentiel ΔV_{SC} et sont données par les relations suivantes:

$$n_s = n_0 \exp\left(-e \frac{\Delta V_{SC}}{kT}\right); \quad p_s = p_0 \exp\left(e \frac{\Delta V_{SC}}{kT}\right) \quad (I.32)$$

avec:

ΔV_{SC} : chute de potentiel dans le semiconducteur

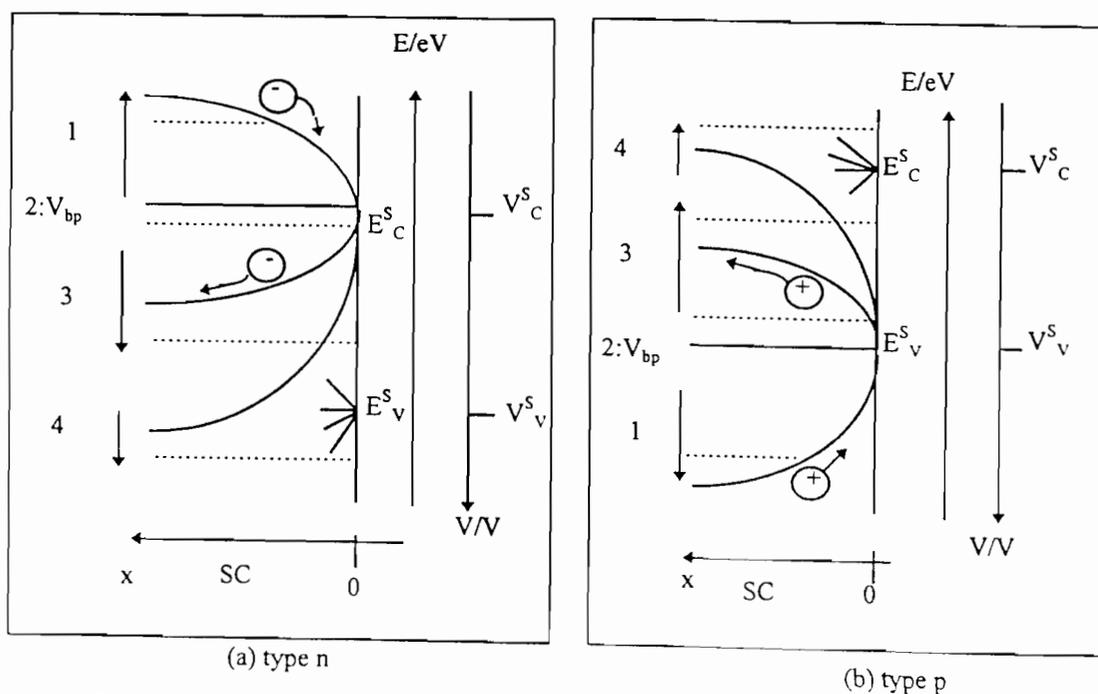
n_0, p_0 : concentrations en électrons et en trous à l'intérieur du semiconducteur

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

Selon le signe de ΔV_{SC} , la charge Q_{SC} présente dans la zone de charge d'espace peut être positive, négative ou nulle, elle dépend du type et du régime de semiconducteur¹⁸ (Figure I.9):

I.3.1. Régimes du semiconducteur



1: accumulation

2: pas de charge d'espace: Potentiel de bandes plates (V_{bp}^s)

3: appauvrissement

4: profond appauvrissement ou inversion

Figure I.9: Représentation schématique des 4 situations possibles de la zone de charge d'espace d'un semiconducteur

¹⁸ H.Gerischer - *Electrochimica Acta*, 35, n°11/12 (1990) 1677

1.3.1.1. Régime d'accumulation

Dans le cas d'un semiconducteur de type n, on a un excès de charges négatives dans la zone de charge d'espace. Les bandes sont courbées vers le bas et $\Delta V_{SC} < 0$.

Dans le cas d'un semiconducteur de type p, on a une accumulation de charges positives dans la zone de charge d'espace. Les bandes sont courbées vers le haut et $\Delta V_{SC} > 0$.

1.3.1.2. Régime d'appauvrissement

Dans un semiconducteur de type n, la zone de charge d'espace est appauvrie en électrons, d'où la présence d'un excès de charges positives fixes. Les bandes sont courbées vers le haut et $\Delta V_{SC} < 0$.

Dans le cas d'un type p, la zone de charge d'espace est appauvrie en trous d'où création d'un excès de charges négatives fixes. Les bandes sont courbées vers le bas et $\Delta V_{SC} > 0$.

1.3.1.3. Régime de profond appauvrissement ou d'inversion

Dans cette situation, la surface du semiconducteur est enrichie en porteurs minoritaires. Ces porteurs sont minoritaires au sein du matériau et majoritaires en surface. La surface est dégénérée. En effet, le nombre de porteurs majoritaires en surface est inférieur au nombre de porteurs intrinsèques. La surface n'est pas à l'équilibre thermique: $n_s p_s < n_i^2$.

Dans ce cas, la valeur de ΔV_{SC} est très élevée.

1.3.1.4. Régime de bandes plates

Pour les deux types de semiconducteur, la charge Q_{SC} est nulle (il y a autant de charges positives que de charges négatives). L'épaisseur de la zone de charge d'espace est nulle, les bandes sont plates et $\Delta V_{SC} = 0$.

L'importance du potentiel de bandes plates réside en ce que pour prévoir les transferts de charge entre le semiconducteur et l'électrolyte, il est nécessaire de connaître les niveaux d'énergie auxquels se font ces *transferts*, de même que les densités de porteurs de charge (n_s ou p_s) disponibles à la surface du matériau.

I.3.2. Potentiel dans la zone de charge d'espace du semiconducteur

Le calcul théorique de la chute de potentiel dans la zone de charge d'espace a été effectué de manière complète par Kingston et Neustadter^{19,20}. Il repose sur la résolution de l'équation de Poisson:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_1 \frac{d^2 V(x)}{dx^2} = -\rho(x) ; \rho(x) = e [p(x) - n(x) - N_A + N_D] \quad (I.33)$$

avec

$V(x)$: potentiel à la distance x de la surface du semiconducteur

$p(x)$: concentration en trous à la distance x de la surface du semiconducteur

$n(x)$: concentration en électrons à la distance x de la surface du semiconducteur

N_A : concentration en atomes accepteurs d'électrons

N_D : concentration en atomes donneurs d'électrons

ε_1 : permittivité relative dans la couche de charge d'espace

ε_0 : permittivité du vide

ρ : densité de charge

Différentes configurations existent selon la valeur de V_s (potentiel à la surface); elles sont présentées à la figure I.9. Dans les cas les plus courants, il existe une zone d'appauvrissement en surface. On écrit alors:

$$V_1(x) = V_s \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2 \quad (I.34)$$

avec

$V_1(x)$: potentiel dans la zone de la charge d'espace à la distance x de la surface du semiconducteur

W : épaisseur de la zone de la charge d'espace

V_s : potentiel à la surface

I.3.3. Epaisseur de la zone de charge d'espace

L'épaisseur W de la zone de charge d'espace est définie par l'épaisseur du condensateur plan parallèle⁵, soit

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_1}{eN}\right)^{1/2} \left(|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e}\right)^{1/2} \quad (I.35)$$

avec

N : nombre de porteurs majoritaires nécessaires au dopage

¹⁹ R. H. Kingston et S. F. Neustadter - *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 718

²⁰ D. R. Frankl - *Electrical Properties of Semiconductors Surfaces*, Vol. 7 Pergamon Press (1967)

ΔV_{CE} : différence de potentiel entre le sein du matériau et sa surface

ϵ_1 : permittivité relative

ϵ_0 : permittivité du vide

T : température absolue

k : constante de Boltzmann

e : charge de l'électron

Il est alors possible de déterminer une capacité différentielle associée à cette zone

1.3.4. Capacité différentielle de la zone de charge d'espace

$$(C_{SC} = C_D)$$

$$C_{SC} = C_D = \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_0 e N}{2} \right)^{1/2} \left(\Delta V_{SC} - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (I.36)$$

d'où la relation de Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{1}{C_D^2} = \left(\frac{2}{\epsilon_1 \epsilon_0 e N} \right) \left(\Delta V_{SC} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.37)$$

avec

$N = N_A$: densité des accepteurs pour un semiconducteur de type p

$N = N_D$: densité des donneurs pour un semiconducteur de type n

ϵ_1 : permittivité relative dans la zone de charge d'espace

ϵ_0 : permittivité du vide

ΔV_{SC} : chute de potentiel dans le semiconducteur

e : charge de l'électron

T : température absolue

k : constante de Boltzmann

La détermination de cette position énergétique est d'un grand intérêt en photoélectrochimie car elle conditionne les possibilités de réaction du semiconducteur.

Selon la polarisation, on peut obtenir une couche d'accumulation en surface, ce qui modifie le comportement de l'interface¹⁸.

1.4. Capacité totale de l'interface

La description électrostatique de l'interface fait apparaître une succession de zones chargées. On peut ainsi associer au système une description électrique qui connecte en série des circuits capacitifs associés à chacune des parties de l'interface.

Dans le cas de la jonction idéale, les trois capacités en série permettent d'exprimer la capacité C de l'interface selon la relation:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C_2} \quad (\text{I.38})$$

avec :

C_1 : capacité de la zone de charge d'espace

C_0 : capacité de la zone de Helmholtz

C_2 : capacité de la zone de Gouy-Chapman

Chacune des capacités étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de sa région, on déduit de $W \gg d_0, d_2$ que la capacité globale du système est pratiquement celle du semiconducteur¹⁸.

$$C = C_1 \quad (\text{I.39})$$

I.5. Expression du potentiel de bandes plates

La relation (I.37) permet d'accéder à une grandeur importante en électrochimie des semiconducteurs: le potentiel des bandes plates V_{bp} .

C'est le potentiel auquel il n'y a ni accumulation de charges dans la zone de charge d'espace ni chute de potentiel dans le semiconducteur ($\Delta V_{SC} = 0$): les bandes sont plates.

Dans le cas où la chute de potentiel dans le semiconducteur ΔV_{SC} se fait totalement dans le semiconducteur et où la position des bords des bandes en surface est fixe quand le potentiel varie (ancrage des bords de bandes en surface), ΔV_{SC} s'écrit:

dans le cas du semiconducteur de type n

$$\Delta V_{SC} = V - V_{bp} \quad (\text{I.40})$$

dans le cas du semiconducteur de type p

$$\Delta V_{SC} = -V + V_{bp} \quad (\text{I.41})$$

Il s'en suit:

dans le cas du semiconducteur de type n

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_1 \epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{I.42})$$

dans le cas du semiconducteur de type p

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon_1 \epsilon_0 e N_A} \left(-V + V_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.43)$$

La représentation de C^{-2} en fonction du potentiel conduit à une courbe linéaire dite de Mott-Schottky dont l'inverse de la pente donne la densité en donneurs N_D (ou accepteurs N_A) et l'extrapolation sur l'axe des potentiels (pour $C^{-2} = 0$) permet d'accéder au potentiel de bandes plates⁵.

On peut assimiler cette capacité à celle d'un semiconducteur plan d'épaisseur W correspondant à la charge d'espace⁵.

$$C_{SC} = \frac{\epsilon_1 \epsilon_0}{W} \quad (I.44)$$

$$W = \left(\frac{2\epsilon_1 \epsilon_0}{eN} \right)^{1/2} \left(|\Delta V_{SC}| - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (I.45)$$

W varie de 1000 nm à 30 nm respectivement pour les dopages de 10^{15} atomes par cm^3 et 10^{18} atomes par cm^3 dans le cas où $\Delta V_{SC} = 1\text{V}$ ⁵.

Les conditions pour avoir un comportement idéal d'une jonction semiconducteur/électrolyte sont¹⁸ :

- ♣ Densité de charges piégées à l'interface
- ♣ Transfert de charges infiniment rapide
- ♣ Semiconducteur non dégénéré ni en volume ni en surface
- ♣ Recombinaisons des porteurs minoritaires négligeables à la surface du semiconducteur
- ♣ Les bandes sont ancrées en surface
- ♣ La chute de potentiel apparaît dans la couche de charge d'espace du semiconducteur ($C_1 \ll C_2$)

Tout écart à l'une de ces conditions modifie les propriétés de l'interface.

II. JONCTION REELLE A L'EQUILIBRE

En fait, peu de jonctions réelles obéissent à ces principes car le semiconducteur n'est jamais parfait.

En effet, les molécules de solvant ou les ions du système Redox ajouté en solution peuvent s'adsorber spécifiquement sur l'électrode ou réagir directement avec les atomes de surface du semiconducteur.

Ainsi les propriétés de l'interface se trouvent notablement modifiées lorsque le solide et l'électrolyte sont mis en contact. Cette modification devient considérable lorsque cette interface est irradiée ou polarisée.

II.1. Charges piégées en surface

Le modèle précédemment décrit sera perturbé par:

- * l'existence d'états en surface ou d'interface
- * la présence d'ions adsorbés spécifiquement à la surface.

Les états en surface ou d'interface peuvent être liés directement aux imperfections du cristal ou résulter de l'interaction avec l'électrolyte; il est difficile de séparer les contributions à ces états du solide et du liquide.

De plus, les ions adsorbés peuvent créer des états de surface (ou en surface) qui modifient l'équilibre.

D'une manière générale, ces ions adsorbés se trouvent concentrés dans la double couche de Helmholtz formée de deux plans chargés (Figure I.8)

* Le Plan Externe de Helmholtz est dû aux ions de la solution attirés par la surface chargée du semiconducteur.

* le Plan Interne de Helmholtz est dû aux charges à la surface du solide qui peuvent exister sous trois formes:

- ♣ accumulation de charges libres,
- ♣ charges libres piégées sur les états en surface,
- ♣ ions adsorbés à la surface du semiconducteur

A cette zone, on associe une chute de potentiel dite différence de potentiel de Helmholtz notée V_H . La chute de potentiel dans la zone de Helmholtz est de la forme:

$$V_H = \frac{Q_S + Q_H}{C_H}, \quad Q_H \ll Q_S \text{ et } Q_S = Q_{es} + Q_{ad} \quad (1.46)$$

avec :

Q_S : somme des charges piégées dans les états en surface et des ions adsorbés

Q_{es} : charges piégées dans les états en surface

Q_{ad} : charges des ions adsorbés

C_H : capacité différentielle associée à la couche de Helmholtz

Lorsque $V_H = 0$, aucune charge n'est adsorbée. Dans un milieu aqueux, le pH pour lequel $V_H = 0$ est le point isoélectrique (PIE)¹⁴.

La détermination de ce point est fort utile car elle permet de placer par rapport à l'échelle de l'électron dans le vide, les niveaux d'énergie du semiconducteur.

II.2. Comportement énergétique

Si l'on considère un comportement idéal, on peut supposer que toute la chute de potentiel lors de la polarisation de l'interface, a lieu dans le semiconducteur. Or, si une espèce en solution (solvant ou Redox) s'adsorbe à l'électrode ou interagit avec le semiconducteur, la charge de surface Q_S est modifiée. Dans ce cas, on peut obtenir une modification de la position énergétique des bandes correspondants à un glissement des bords de bandes plates V_H .

II.2.1. Glissement des bords de bandes par adsorption des ions

Lorsque l'on a une adsorption des ions, la chute de potentiel V_H s'exprime par²¹ :

$$V_H = \frac{Q_{ad}}{C_H} \quad (1.47)$$

avec:

Q_{ad} : charges des ions adsorbés

C_H : capacité différentielle associée à la zone de Helmholtz

Dans ce cas, le potentiel de bandes plates V_{bp} en présence d'adsorption devient :

²¹ W.P. Gomes, F. Cardon - *Prog Surf Sci* 12 (1982) 155

$$V_{bp} = V_{bp}^0 + \frac{Q_{ad}}{C_H} \quad (I.48)$$

avec:

V_{bp}^0 : potentiel de bandes plates lorsque l'excès de charges adsorbées est nul

Q_{ad} : charges des ions adsorbés

C_H : capacité différentielle associée à la zone de Helmholtz

Selon le signe des charges adsorbées, il en découle un déplacement de V_{bp} en présence de charges adsorbées.

II.2.2. Glissement des bords de bandes par les états en surface

Lorsque les états en surface ont des densités N_{es} (E) non négligeables, la polarisation et le niveau de Fermi Redox peuvent modifier la charge présente dans ces états et entraîner un glissement des bords de bandes en surface.

Ce glissement est lié directement aux positions relatives des niveaux des états en surface et du niveau de Fermi du semiconducteur⁷.

II.2.2.1. Effet de la polarisation

La figure I.10 représente le glissement des bandes d'un semiconducteur de type n dans l'obscurité sous l'influence du potentiel imposé à l'interface en présence d'états en surface donneurs. Dans ce cas, les états sont répartis uniformément autour d'une valeur E_s^0 située dans la bande interdite.

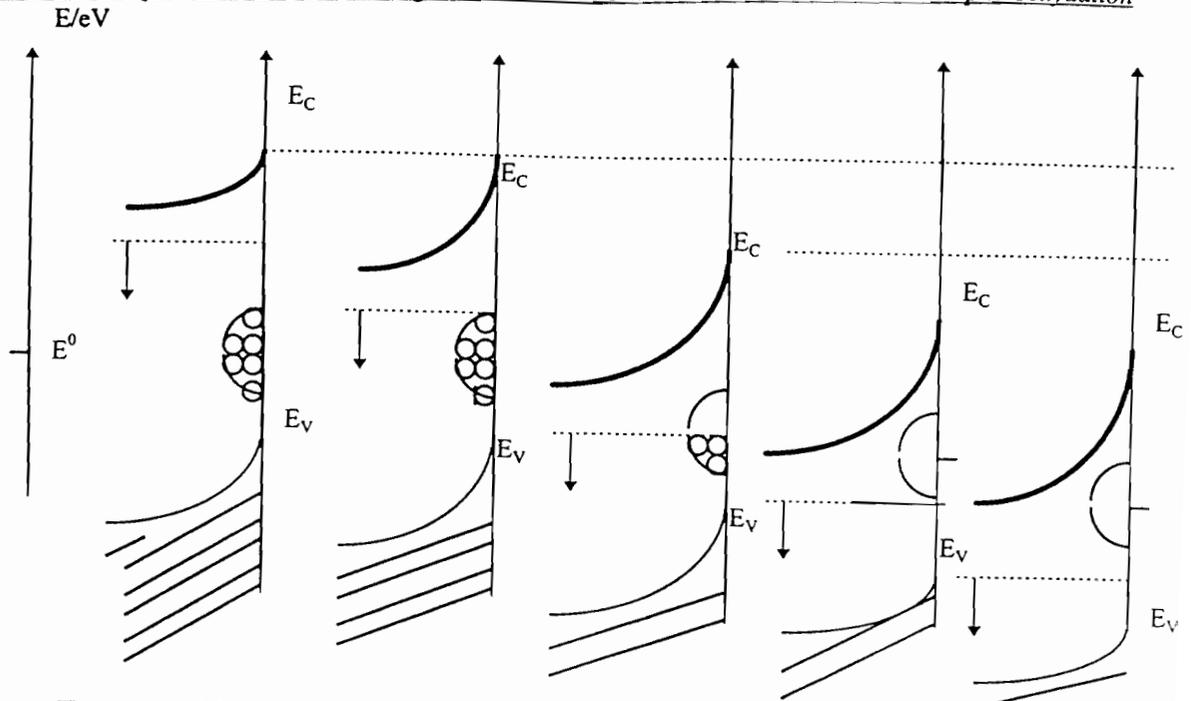


Figure I.10: Glissement des bords de bandes d'un semiconducteur (n) dans l'obscurité sous l'influence du potentiel imposé (cathodique → anodique) en présence d'états en surface donneurs d'électrons.

On constate que le fait de vider ces états induit un déplacement des bords de bandes.

II.2.2.2. Effet du potentiel de Fermi Redox

En présence d'états en surface, le comportement de l'interface dépend aussi de la densité d'états électroniques en surface N_{es} :

* Lorsque cette densité d'états est faible, les bords de bandes du semiconducteur restent ancrés et la courbure des bandes du semiconducteur varie linéairement avec le niveau de Fermi Redox E_{Redox}^0 . La pente est égale à 1^{22} V_{bp} reste constant lorsque E_{Redox}^0 varie.

- Lorsque la densité d'états électroniques en surface est importante, leur seule présence à la surface induit une barrière de potentiel²³.
-

Si l'on met ce système semiconducteur / Etats en Surface (ES) en contact avec un système Redox, les états en surface vont agir comme un réservoir de charges et vont échanger des charges avec le couple Redox jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire jusqu'à obtenir l'égalisation du niveau de Fermi des états en surface E_S^0 et de E_{Redox}^0

²² J. Gobrecht, H. Gerischer, H. Tributsch - *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **82** (1978) 1331

²³ A. J. Bard, A. D. Bocarsly, F. R. F. Fan, E. G. Walton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3671

Dans ce cas, lorsque E_{Redox}^0 varie, la hauteur de barrière ne varie plus. Il y a un phénomène d'ancrage des bandes ou blocage du niveau de Fermi sur les états en surface (appelé Fermi Level Pinning en abrégé F.L.P.) (Figure I.11). Toute variation de potentiel entre le semiconducteur et l'électrolyte se fait entièrement dans la zone de Helmholtz.

Ce cas est obtenu lorsque $N_{es} e \gg C_H$. En fait, il a été montré qu'une densité $N_{es} \cong 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ suffit pour effectuer un important F.L.P.²³.

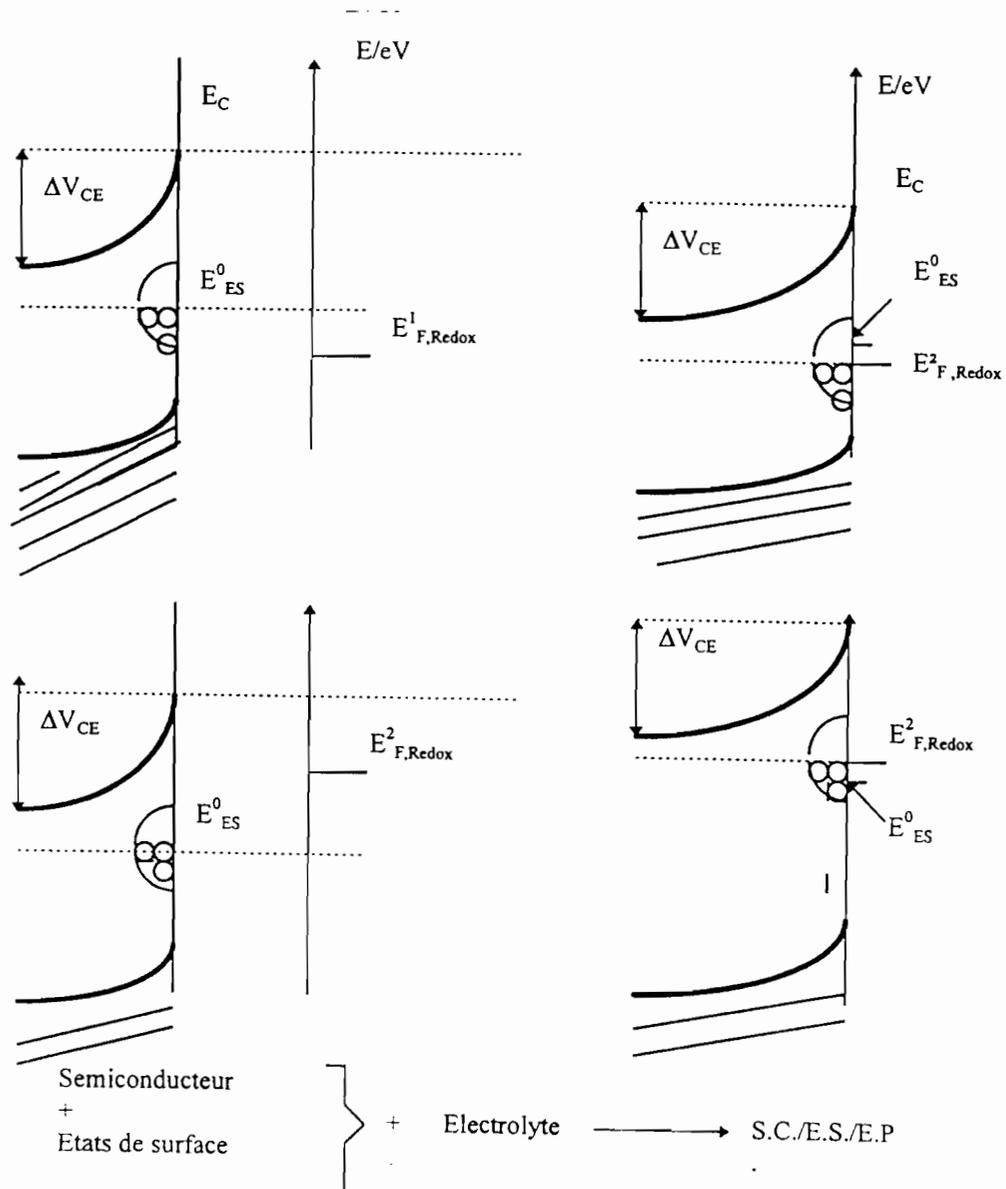


Figure I.11: Glissement des bords de bandes d'un semiconducteur (n) dans l'obscurité sous l'influence du potentiel Redox en présence d'états en surface phénomène d'ancrage du niveau de Fermi sur les états en surface (Fermi Level Pinning)

III. PROCESSUS CAUSES PAR LA PHOTOEXCITATION D'UN SEMICONDUCTEUR

III.1. Concepts généraux

Lorsqu'une jonction est soumise à une irradiation d'énergie $h\nu$ telle que $h\nu \geq E_g$, l'énergie des photons incidents arrivant sur le semiconducteur est suffisante pour faire passer un électron de la bande de valence (B.V.) dans la bande de conduction (B.C.).

L'électron manquant (trou h^+) forme avec l'électron passé dans B.C. une paire électron-trou (e^- / h^+). Si l'électron et le trou sont découplés, on constate une perturbation de l'équilibre des porteurs de charges.

On observe un excès de population n pour les électrons et un excès p pour les trous. Pour un type n, $\Delta n \ll n_0$ et $\Delta p \gg p_0$. La variation de la population des porteurs minoritaires sous éclairage sera le phénomène prépondérant. On doit également tenir compte des propriétés optiques du matériau semiconducteur qui présente un coefficient d'adsorption. Enfin, le champ qui règne dans la couche de charge d'espace du semiconducteur tend à séparer les paires électron-trou (pour un type n, les électrons sont repoussés vers l'intérieur et les trous sont drainés vers la surface)⁵.

Deux cas peuvent être envisagés:

* en circuit ouvert et (ou) en l'absence de réaction électrochimique

La séparation des charges crée une tension en opposition à celle existant dans la couche de charge d'espace dans l'obscurité, ce qui tend à découper les bandes. Un régime stationnaire s'établit. Dès lors, la génération des paires est partiellement compensée par leur recombinaison. La d.d.p. dans la couche de charge d'espace devient V_s^* .

On peut définir un photopotential (noté V_{ph}) tel que :

$$V_{ph} = V_s^* - V_s \quad (I.49)$$

Il est important de constater que le photopotential (V_{ph}) obtenu avec les jonctions semiconducteur/électrolyte dépend de l'intensité lumineuse et également des processus de recombinaison que l'on peut étudier par ailleurs par la photoluminescence (PL).

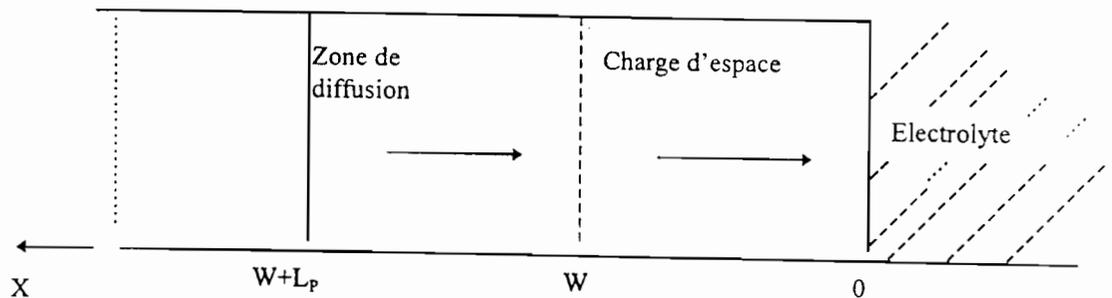
* en circuit fermé

Les porteurs minoritaires qui arrivent à la surface peuvent réagir avec les ions de la solution et donner un courant.

Le supplément de courant obtenu sous irradiation est le photocourant (notée i_{ph}). En milieu support, sur un type n, il traduit une oxydation du solvant ou du semiconducteur; si l'on ajoute un couple Redox, il peut traduire en plus l'oxydation de l'espèce Red.

III.2. Photocourant

Nous nous intéressons dans ce paragraphe au transport des charges (essentiellement les trous pour un type n). Dans le solide, deux régions auront une importance particulière; la région de charge d'espace d'épaisseur W et une région adjacente dont l'épaisseur sera égale à la longueur de la diffusion du trou L_p ²⁴. On définira également par l , la longueur de pénétration de la lumière ($l = 1/\alpha$; α étant le coefficient de transfert cathodique) qui dépend de la longueur d'onde de la radiation monochromatique illuminant la jonction, [Figure I.12].



W : Epaisseur de la zone de charge d'espace

L_p : Longueur de diffusion des porteurs minoritaires

Figure I.12: Régions du semiconducteur perturbées par la lumière.

En tenant compte de $p_0 \ll n_0$, l'expression du photocourant s'écrit:

$$i_{ph} = -e\phi_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (I.50)$$

avec

e : charge de l'électron

²⁴ J.I. Pankove - *Optical processes in semiconductors. Oxidized metal electrodes*. N.Y. Plenum Press (1980)

ϕ_0 : travail de sortie du semiconducteur
 α : coefficient d'absorption du semiconducteur
 W : épaisseur de la couche de charge d'espace
 L_p : longueur de la diffusion du trou

La figure I.13 montre l'allure du photocourant dans les conditions où l'équation ci-dessus est vérifiée.

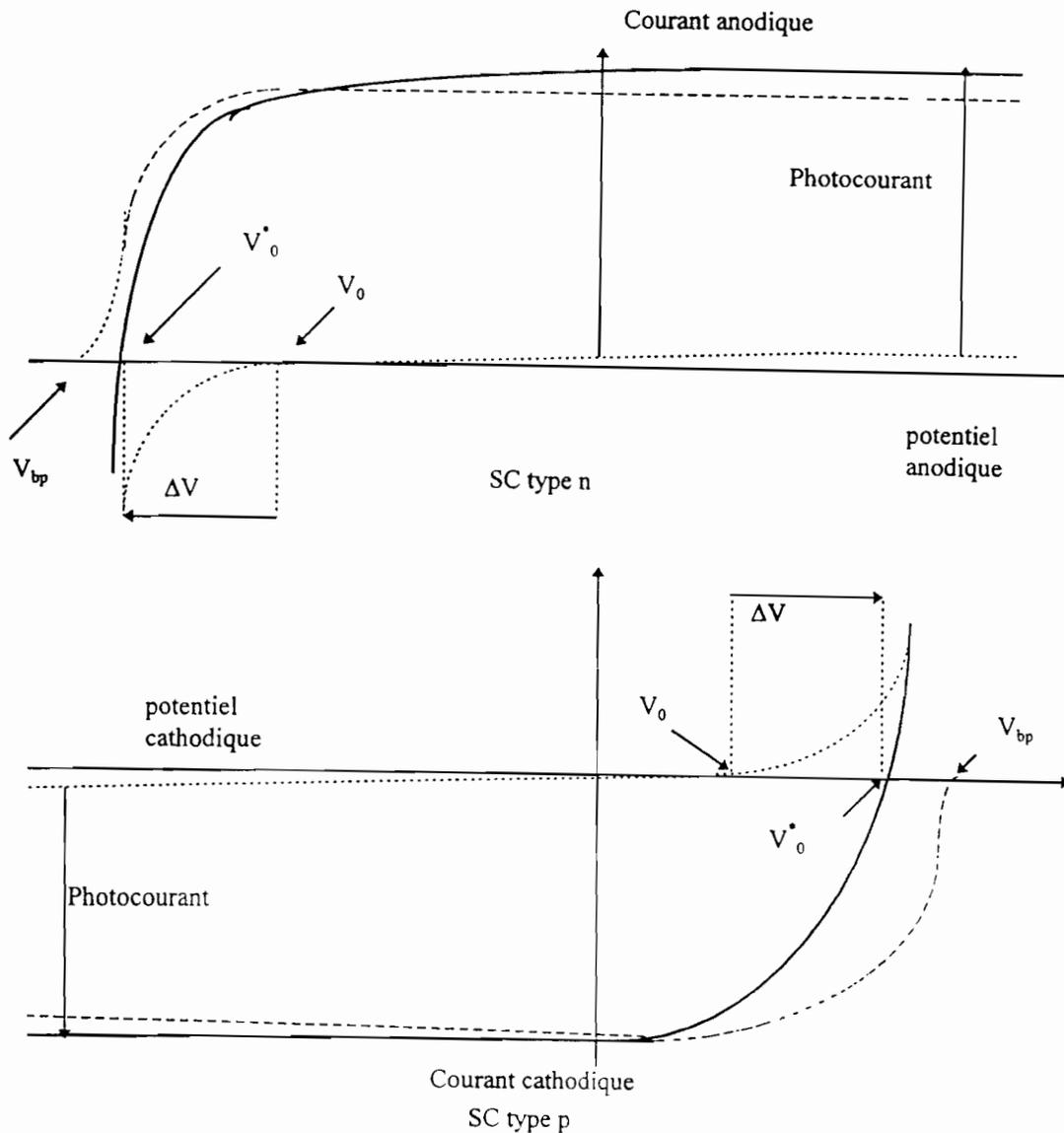


Figure I.13: Allure du photocourant.

On remarque que:

* Le photocourant s'annule au potentiel de bandes plates du semiconducteur V_{bp} .

♦ il n'y a pas d'interaction entre l'électrolyte et le matériau donc pas de photocorrosion;

♦ les bords de bandes sont fixés car V_{bp} sous éclairage est égal à V_{bp} dans l'obscurité.

* Le photocourant est proportionnel à l'intensité du flux lumineux.

♦ toutes les paires e^-/h^+ générées servent au transfert de charges, il n'y a pas de recombinaison⁵.

Sous certaines conditions draconiennes à savoir :

$\alpha W \ll 1, \alpha L_p \ll 1$, on a

$$i_{ph} \approx \alpha \quad (I.51)$$

Ceci permet de mieux caractériser le semiconducteur.

Il est alors possible de retrouver la nature des transitions électroniques. Il est même possible de déterminer L_p ²⁵.

$$i_{ph} = -e\phi_0\alpha[W + L_p] \quad (I.52)$$

Pour toute jonction semiconducteur de type n/électrolyte, il se produit un phénomène de dissolution anodique².

²⁵ A Etcheberry, M. Etman, F. Foutouhi, J. Gautron, J. L. Sculfort, Ph. Lemasson - *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 8867

III. 3. Principe de redissolution anodique

La réaction de dissolution anodique nécessite, pour être déclenchée, la présence de trous (h^+) à la surface du semiconducteur ; ces trous permettent de générer l'étape initiale de déstabilisation superficielle des liaisons chimiques entre les atomes de surface. On observe des courbes courant-tension types dont les schémas de principe sont présentés à la figure. I.14.

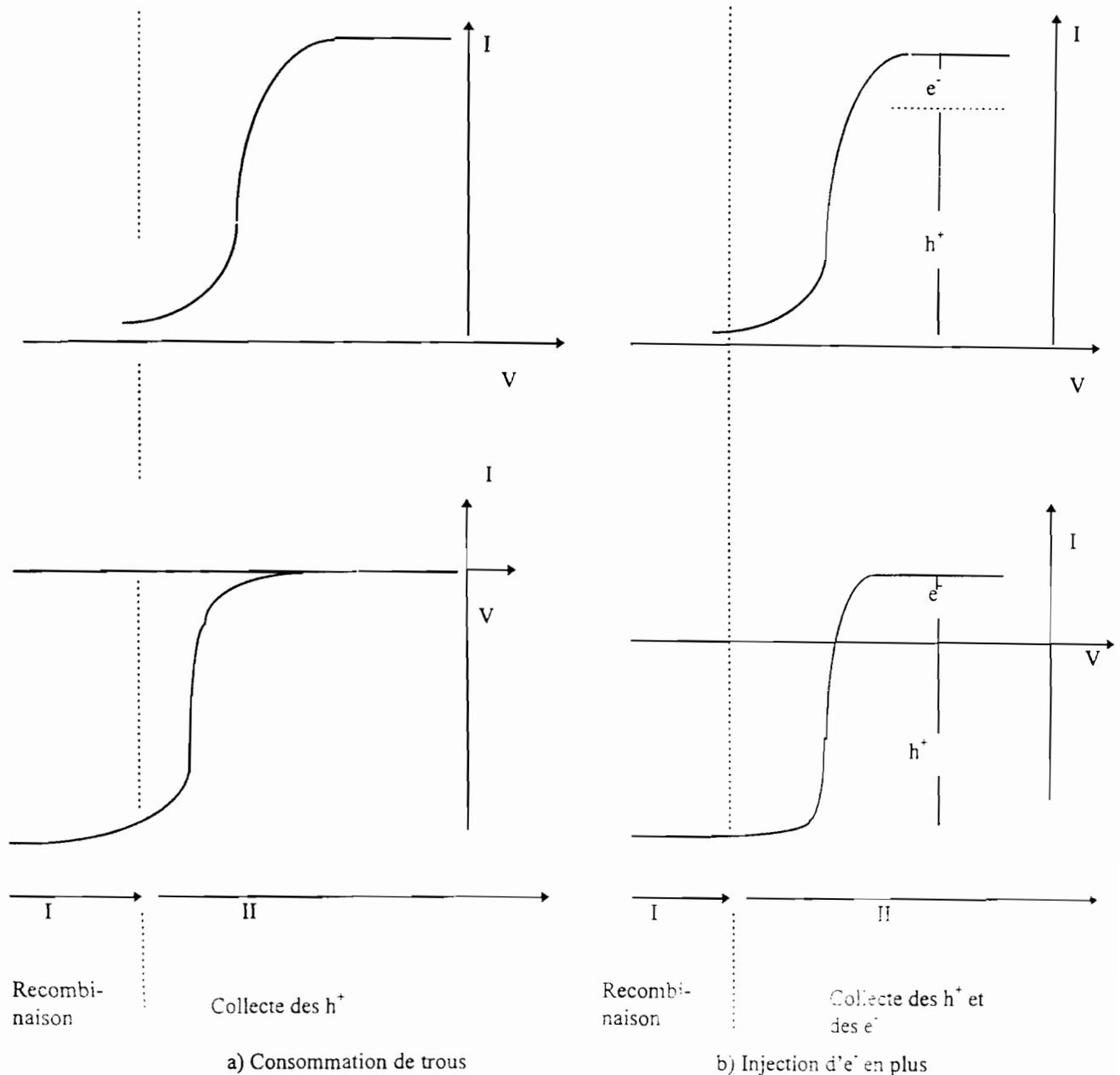


Figure I.14: Représentation schématique des courbes $I(V)$ sous éclaircement et en présence de la réduction d'espèces rédox

L'étape préliminaire à la dissolution est celle de la création et/ou de la collecte des h^+ à la surface du semiconducteur. Seulement, dans le cas d'un semiconducteur de type p, cette collecte peut être considérée comme spontanée car réalisable aisément sous le simple effet de la polarisation d'électrode.

Dans le cas d'un semiconducteur de type n, l'amorce de la réaction de dissolution nécessite une perturbation extérieure, génératrice de trous dans le semiconducteur. Deux cas peuvent être considérés:

Le premier est basé sur une photogénération de paires e^-h^+ par absorption d'énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite E_g . Lorsque les conditions de polarisation de l'électrode sont adéquates, les trous sont collectés vers la surface pour participer à la réaction de dissolution.

Dans le second cas, des trous sont injectés dans la bande de valence durant la réduction d'une espèce Ox. Pour avoir une réduction provoquant uniquement une injection de h^+ , il est nécessaire d'avoir le potentiel rédox situé dans la bande de valence. Les conditions de collecte des trous ainsi injectés sont strictement les mêmes que celles rencontrées sous éclairage.

III.4. Echanges électroniques sous éclairage

En présence de lumière, les paires électron-trous créées peuvent soit :

* se recombiner

* soit se séparer sous l'effet du champ électrique existant dans la couche de charge d'espace. Les porteurs minoritaires (si la couche est en situation d'appauvrissement) sont alors entraînés vers la surface où il peuvent réagir soit:

- ♣ avec les atomes de surface du semiconducteur,
- ♣ avec les états en surface et rester piégés par ces états,
- ♣ avec l'électrolyte (réaction de transfert Redox),

La cinétique de ce transfert peut influencer le comportement de la jonction et entraîner un glissement des bords de bandes.

La figure I.15 résume toutes les possibilités d'échanges électroniques pour une jonction sous éclairage.

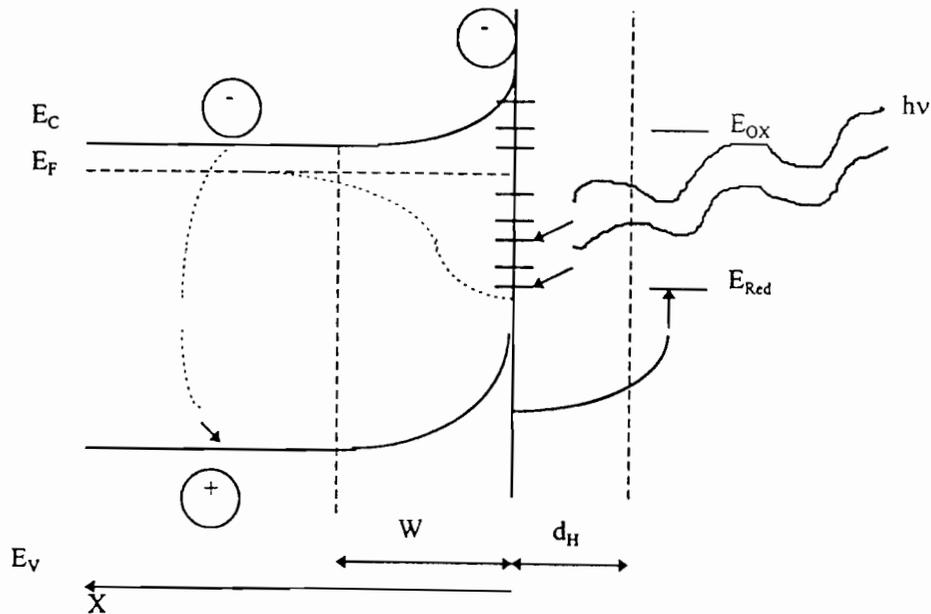


Figure I.15: Possibilités de transfert électronique à l'interface semiconducteur/électrolyte sous éclairage.

III.4.1. Echanges sous éclairage en présence d'états en surface

Sous illumination, dans le cas d'une zone d'appauvrissement en surface, les porteurs minoritaires sont drainés vers la surface du matériau.

Une fraction de ces porteurs peut rester piégée dans les états en surface. Cette éventualité entraîne un glissement des bords de bandes résultant de la modification de la charge en surface²⁶. L'ampleur du glissement des bords de bandes d'un semiconducteur en présence d'états en surface donneurs dépend du flux lumineux lors de l'irradiation.

²⁶ J. Kelly, R. Memming - *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 730

III.4.2. Photodécomposition du semiconducteur

Sous éclairement, ce sont les porteurs minoritaires qui influencent considérablement la décomposition. Ainsi, la photodécomposition cathodique aura lieu avec un semiconducteur de type p et la photodécomposition anodique se fera pour le semiconducteur de type n, dans un domaine de polarisation correspondant à un régime d'appauvrissement en surface.

De plus, le modèle des quasi-niveaux de Fermi ²⁷ modifie les conditions de stabilité car sous éclairement ce sont les quasi-niveaux qui interviennent et non le niveau dans l'obscurité ²⁸.

III.4.3. Phénomène de recombinaison des porteurs

Lorsque l'énergie de l'irradiation est supérieure au gap, seule une fraction de trous (type n) arrive à la surface du semiconducteur. Les autres paires générées par l'illumination se recombinent soit dans la zone de charge d'espace soit en surface.

Certains modèles basés sur l'étude du photocourant ont tenu compte de ces recombinaisons ^{29,30,31} et ont permis d'expliquer, en apparence, les allures des caractéristiques des courbes $i(V)$ sous éclairement par une jonction réelle en fonction des valeurs des vitesses de transfert de charges S_t et de recombinaison en surface S_r .

III.4.4. Apports de l'analyse des courants d'oxydation sous éclairement

Sur les électrodes de type n, les courbes de photocourant correspondent au déroulement de la réaction électrochimique de dissolution anodique du semiconducteur. D'une manière générale, le courant dû à l'éclairement (ou encore photocourant) correspond à la différence des courants obtenus sous éclairement et dans l'obscurité. Pour les III-V, le courant d'obscurité est très faible et stable dans le temps, ce qui implique que le courant anodique global

²⁷ W. J. Albery, P. N. Bartlett, A. Hamnet, M. P. Dave-Edwards - *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1792; 130 (1983) 1698

²⁸ H. Cachet - *L'interface semiconducteur/électrolyte. Ecole d'Hiver Aussois* 9-15 Décembre 1984

²⁹ J. Guibaly, K. Colbow, B. L. Funt - *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 3480 et 5247 ; J. Guibaly, K. Colbow - *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 1737; 54 (1983) 6488

³⁰ H. S. Jarett - *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 4680

³¹ J. J. Kelly, R. Memming - *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 235-241

obtenu sous éclairement peut être considéré comme étant égal au photocourant réel pour une large gamme de conditions d'éclairement.

On peut écrire la double égalité:

$$i_{hv} = i_{ox} = i_a \quad (I.53)$$

(*ox* : oxydation, *a* : anodique, *hv* : éclairement).

Cette situation facilite grandement une analyse globale du mécanisme réactionnel par des techniques de coulométrie. En effet, le courant anodique observé peut être imputé entièrement à l'éclairement, ce qui implique que le processus de dissolution est photoassisté. Dans ces conditions, le courant anodique mesuré correspond au courant d'oxydation réel associé au processus de dissolution global.

Des perturbations de l'interface peuvent induire des erreurs difficilement quantifiables dans l'évaluation du couple charge/quantité de matière dissoute.

L'intégration directe et sans correction du courant obtenu permet de réaliser une coulométrie précise du processus d'oxydation. L'intérêt d'une telle mesure est de déterminer le nombre de Faraday nécessaire à la dissolution d'une certaine quantité de matière.

En suivant le photocourant issu de la jonction semiconducteur/électrolyte en fonction du temps, il est aisé de déterminer la quantité de charge à laquelle est soumise l'interface éclairée (coulométrie).

D. POLAROGRAPHIE

I. GENERALITES

La méthode électrochimique connue sous le nom de “ polarographie ” son origine dans un travail publié en 1922 par Jaroslav Heyrovsky³².

Le nom de polarographie proposé par Heyrovsky fait allusion à l'importance fondamentale des forces électromotrices de polarisation qui se développent à l'électrode. Dans l'analyse complète du phénomène, elles apparaissent liées à la nature des réactions et à la diffusion de la matière électroactive vers l'électrode³³.

Elle désigne la méthode électrochimique qui permet de tracer les courbes intensité - potentiel à une électrode de mercure indicatrice.

La polarographie est, avant tout, utilisée en tant que méthode d'analyse. Son succès dans ce domaine se justifie par la grande étendue des applications, une assez grande simplicité d'emploi, une excellente rentabilité d'exploitation dans le cas où les mesures portent sur des séries d'échantillons qualitativement et quantitativement mesurés.

Les applications analytiques quantitatives de la polarographie sont basées sur la proportionnalité du courant de diffusion limite ou de pic à la concentration de l'élément en solution ($I = k C$).

L'emploi de la polarographie comme méthode d'analyse qualitative est fondé sur la remarque qui est que le potentiel de demi-vague ou de pic est indépendant de la concentration de l'élément. Cette technique peut être utilisée pour caractériser la présence dudit élément dans un milieu donné.

La polarographie apporte également des contributions intéressantes dans divers problèmes physico-chimiques : étude de la cinétique de certaines réactions rapides, phénomènes d'adsorption, etc.

Les techniques polarographiques occupent une place de choix parmi les méthodes électrochimiques d'analyse en raison des nombreuses propriétés de l'électrode à goutte de mercure.

³² J. Heyrovsky - *Chem. Listy*, **16**(1922) 256

³³ R. Pointeau et J. Bonastre - *Eléments de polarographie: Théorie, technique expérimentale, applications analytiques*. Ed. Masson et Cie (1970)

La solution électrolysée doit contenir:

* une ou plusieurs espèces électro-réductrices ou électro-oxydables dont la concentration est comprise entre 10^{-2} M et 10^{-6} M. Ces composés peuvent être sous forme ionique ou moléculaire.

* un électrolyte indifférent, c'est-à-dire non électroactif à la microélectrode et dont la concentration est environ 100 fois plus grande³².

L'une des électrodes est une microélectrode : l'électrode à goutte de mercure. Elle est constituée par les gouttes de mercure délivrées par un tube capillaire de quelques dizaines de micromètre (μm) alimenté sous une pression telle que la cadence des gouttes soit de l'ordre de quelques secondes.

L'autre électrode, l'électrode de référence doit être impolarisable c'est-à-dire elle doit avoir un potentiel indépendant de l'intensité du courant qui la traverse. On utilise généralement l'électrode de référence au calomel ou l'électrode de référence Ag/AgCl. Une troisième électrode, la contre-électrode, permet de faire passer du courant électrique dans la solution électrolysée.

On détermine la courbe intensité-potentiel $i(V)$ en portant en abscisses la tension appliquée entre les électrodes et en ordonnées l'intensité du courant qui traverse la solution. C'est une condition essentielle de la méthode que la tension soit constante pendant la mesure de l'intensité. Si pour une question de technique expérimentale, elle varie, ce doit être assez lentement pour que le résultat n'en soit pas affecté.

II. DIFFERENTES METHODES DE POLAROGRAPHIE

II.1. Méthode classique

II.1.1 Polarographie normale

Elle consiste à imposer une tension continue entre l'électrode indicatrice (électrode à goutte de mercure) et l'électrode de référence. Dans le cas de la goutte tombante, un régime de diffusion pseudo-stationnaire dû à la chute régulière des gouttes de mercure s'établit. Le courant d'électrolyse, fonction du potentiel de l'électrode et résultant de la décharge des espèces électroactives transportées par diffusion à la surface de l'électrode est appelé courant de diffusion.

La courbe $i(V)$ appelée polarogramme permet de déterminer grandeurs caractéristiques de la méthode, notamment le potentiel de demi-palier. Dans cette méthode, la mesure de l'intensité est faite alors que l'électrode est soumise à un potentiel lentement variable pour qu'à chaque instant, la valeur de l'intensité soit celle qui serait obtenue avec un potentiel constant³³.

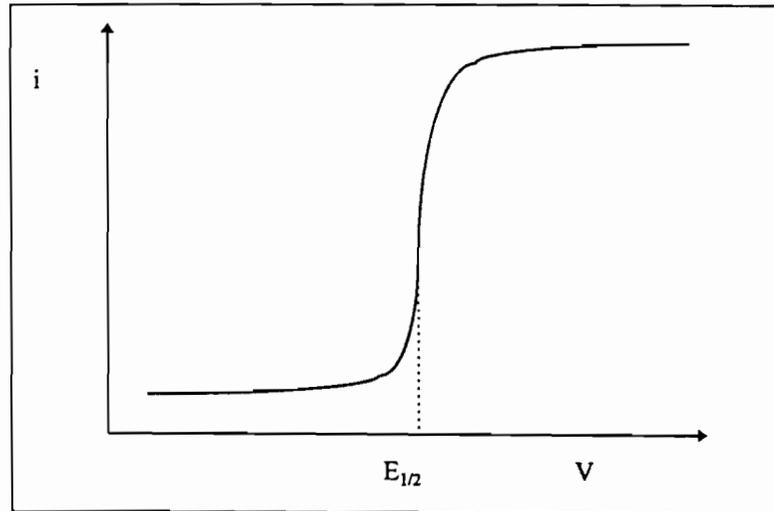


Figure I.16: Polarogramme normal

Pour une valeur suffisamment élevée du potentiel, le courant dépend du gradient de concentration à l'électrode.

$$|I| = nFAD(\text{grad}C)_o \quad (\text{I.5})$$

Le courant de diffusion atteint une valeur limite. Son expression a été pour la première fois établie par Ilkovic:

$$i_{d,l} = 7,08 \cdot 10^4 \text{ nm}^{2/3} t^{1/6} D_o^{1/2} C_o^* \quad (\text{I.5})$$

avec:

n : nombre d'électrons participant à la réaction d'oxydoréduction

m_o : vitesse d'écoulement du mercure à travers le capillaire

t : temps d'électrodéposition de l'élément analysé sur la goutte de mercure

D_o : coefficient de diffusion dans le mercure

C_o^* : concentration de l'oxydant dans la solution

La formule d'Ilkovic est applicable à tous les cas de réactions à l'électrode (réversibles ou non). La principale caractéristique de cette formule est la proportionnalité du courant limite à la concentration. La limite de sensibilité de cette méthode est atteinte lorsque la composante capacitive

courant de diffusion est approximativement égale à la composante faradique. Cette sensibilité est de l'ordre de 10^{-5} M^{34} .

II.1.2. Polarographie dérivée

Il existe dans cette méthode classique, une méthode dérivée introduite par Heyrovsky. En effet, si au lieu de porter en ordonnée l'intensité i (courant de diffusion) comme en polarographie normale, on porte la dérivée di/dV , on obtient une courbe dite polarogramme dérivé comme l'indique la figure I.17.

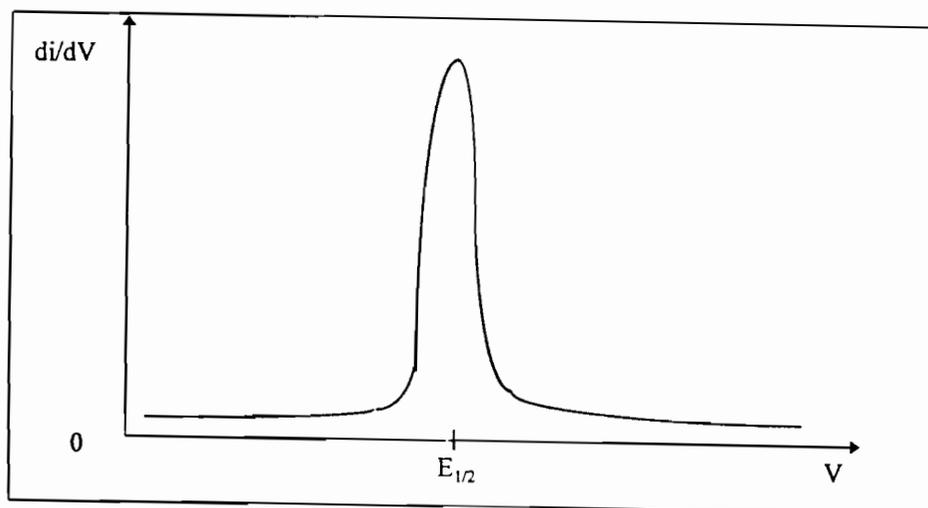


Figure I.17: Polarogramme dérivé.

La dérivée du polarogramme normal di/dV est sensiblement nulle dans les parties correspondant au courant résiduel et aux courants limites.

Pour des vagues réversibles qui ont un point d'inflexion lorsque le potentiel égale le potentiel de demi-palier, la dérivée est maximale en cette position.

Une vague irréversible est transformée d'une manière identique. Les vagues sont donc remplacées par des pics dont la base part toujours de l'origine.

³⁴ A. J. Bard et L. R. Faulkner - *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*. Editions Masson (1983)

II.2. Méthode impulsionnelle

Dans l'intérêt d'abaisser la limite de détection, la polarographie à impulsions a été développée par G.C.Barker et W.A.Gardner³⁵.

Dans cette méthode impulsionnelle, les variations de tension sont quasi-instantanées et la mesure du courant ne peut donc être faite qu'après la variation de tension, à un moment où elle est fixe.

Cette polarographie impulsionnelle est essentiellement composée des méthodes suivantes :

II.2.1. Polarographie avec échantillonnage ou "Tast Polarography"

Elle permet de ne mesurer que le courant pendant un intervalle de temps très court, tard dans la vie de la goutte. Elle apporte des améliorations du fait que les sortes de pics de courant d'origine non faradique qui apparaissent après chaque chute de goutte se trouvent éliminés. La limite de détection se trouve abaissée aux environs de 10^{-6} M³⁴.

Le courant faradique pendant la période de l'échantillonnage lors de la "Tast Polarography" exerce un effet néfaste sur la sensibilité en appauvrissant la région proche de l'électrode, en substance analysée. Il réduit en effet le flux de celle-ci sur l'interface au moment précis de la mesure.

Une autre méthode a été alors développée.

II.2.2. Polarographie à impulsions d'amplitude croissante ou polarographie impulsionnelle normale

Elle est conçue pour éliminer l'effet néfaste de la méthode précédente en bloquant l'électrolyse avant la période d'échantillonnage (à la fin de la goutte de mercure).

On superpose à une tension fixe des impulsions de potentiel produits à un instant déterminé de la durée de chaque goutte et on mesure uniquement l'intensité résultant de la réduction et de l'oxydation par l'impulsion. Cette mesure étant effectuée peu de temps après l'application de l'impulsion et alors

³⁵ G. C. Barker and A. W. Gardner- *Z. Anal. Chem.*, **173** (1960) 79

que la surface est grande, l'intensité est supérieure à celle qu'on obtient en polarographie classique lors de la mesure de l'intensité moyenne sur une goutte. Si la composante par la charge et la décharge de la capacité goutte-solution et celle liée à la tension fixe appliquée en dehors des impulsions sont exactement éliminées, une amplification de l'intensité est pleinement intéressante.

On estime à 10 le gain de sensibilité par rapport à la méthode classique. L'aspect de la courbe est identique à celle du polarogramme classique. La limite de sensibilité de cette méthode est comprise entre 10^{-6} M et 10^{-7} M³⁴.

Dans le souci de mener avec une grande précision l'analyse d'éléments à l'état de trace une méthode davantage performante a été mise au point.

II.2.3. Polarographie à impulsions d'amplitude constante ou polarographie impulsionnelle différentielle (Differential Pulse Polarography " D.P.P ")

Elle est particulièrement bien adaptée à l'analyse de systèmes à plusieurs constituants dans la mesure où le type d'enregistrement autorise la mesure des signaux propres à chaque constituant à partir de la même ligne de base. Cette méthode est aussi applicable à l'analyse de toute une variété de composés autres que les métaux lourds³⁴.

La polarographie impulsionnelle différentielle est la plus sensible des méthodes de détermination de concentration d'éléments à l'état de trace. Elle accroît la sensibilité de la détection d'éléments en faible teneur en générant des impulsions de faible amplitude constante³⁴.

Dans cette méthode, les impulsions ont une amplitude constante et elles sont surimposées à une tension qui croît lentement. Les impulsions produisent leur effet maximal au voisinage du potentiel de pic et leur effet minimal aux valeurs correspondant au début et à la fin du pic normal. On trace bien ainsi la courbe dérivée. L'amélioration provient de la diminution de la composante capacitive amenant à mesurer plus facilement la composante faradique différentielle³³. Le gain en sensibilité est donc fortement considérable. Ce qui amène à atteindre des limites de détection extrêmement faibles.

La mesure du courant est effectuée par double échantillonnage et correspond à la différence entre la mesure en fin d'impulsion et celle juste avant impulsion.

Le potentiel appliqué juste avant l'impulsion et en fin d'impulsion n'est pas constant ; il varie régulièrement par petits incréments.

Pour les polarogrammes obtenus, on obtient non plus des vagues comme dans les méthodes antérieures mais plutôt des pics.

Cependant, pour désigner le potentiel de pic, on gardera l'écriture E_1 (potentiel de demi-vague pour les anciennes méthodes polarographiques).

Le signal du potentiel imposé en polarographie impulsionnelle différentielle est de la forme indiquée sur la figure I-18.

La mesure du courant est effectuée par double échantillonnage (ce qui correspond à la différence mesure 2 - mesure 1 (mesures effectuées respectivement à la fin de l'impulsion et juste avant celle-ci)³⁶).

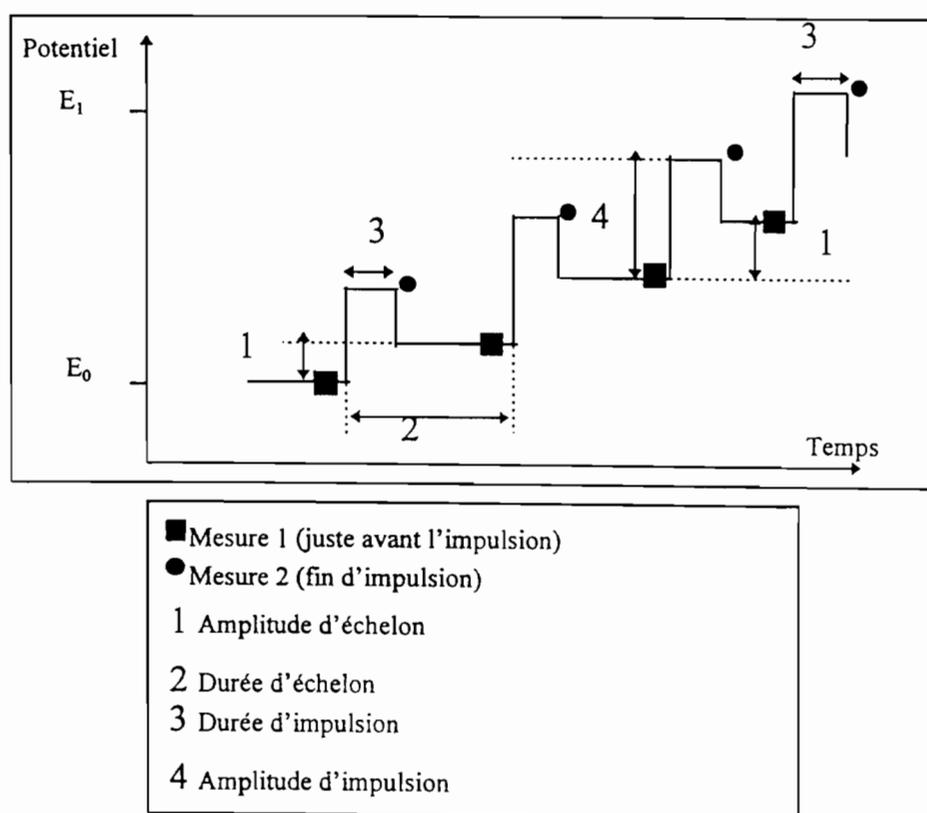


Figure I.18: Signal de potentiel appliqué aux électrodes en polarographie impulsionnelle différentielle

³⁶ J. L. Morris, Jr, L. R. Faulkner - *Anal. Chem.* 49 (1977) 489

III PRINCIPE ET METHODOLOGIE DE LA REDISSOLUTION ANODIQUE

Bien que la polarographie impulsionnelle différentielle ait été développée spécialement pour l'électrode à gouttes de mercure, elle peut être mise en œuvre avec d'autres types d'électrodes : redissolution anodique par polarographie impulsionnelle à goutte de mercure pendante. Il n'y a pas dans ces conditions de chute de gouttes au moment de la mesure.

Les phénomènes qui régissent la forme du polarogramme ($i(v)$) pendant le balayage anodique dépendent du type d'électrode.

Dans le cas d'une électrode à goutte de mercure pendante (EGMP) encore appelée en anglais Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE), on effectue une microélectrolyse sur la dernière goutte suspendue au capillaire dans le but de déposer une quantité appréciable de l'élément M dans la goutte de faible volume.

On électrolysera ensuite le métal amalgamé ; ce qui produira un courant d'électrolyse relativement important. Avant le dosage, l'élément (ou le dépolarisant) à déterminer est enrichi à la surface de la goutte de mercure par voie électrolytique pendant un certain temps ; la mesure n'est possible qu'avec les cations de métaux amalgamables³³.

Après l'enrichissement, la concentration de l'élément dans la goutte est 1000 fois plus élevée que celle de la solution-échantillon initiale, amplifiant de ce fait le courant de redissolution par rapport aux courants résiduel et capacitif. Le processus de détermination proprement dit consiste à détacher (redissolution) l'élément à doser enrichi sur la goutte de Hg.

La méthode de redissolution se déroule en deux étapes : une réduction à potentiel contrôlé suivie d'une oxydation par balayage des potentiels³³.

III.1. Première étape

La réduction consiste à "concentrer" préalablement le cation M^{n+} à étudier dans la goutte de mercure stationnaire ou tombante par électrolyse à potentiel contrôlé ; ce potentiel est fixé sur le palier de diffusion de l'élément considéré. L'électrode fonctionne alors comme une cathode. Cette électrolyse est effectuée sous agitation, à un potentiel suffisamment négatif pour réduire un ou plusieurs cations. Cette microélectrolyse modifie peu les concentrations en solution du fait que le volume de solution est suffisamment important pour que

le passage du courant ne modifie pas les concentrations des espèces électroactives au sein de la solution; le courant restant pratiquement constant³⁴. Soit la réaction chimique, pour un ion quelconque i :



Pour une électrode à goutte de mercure pendante (EGMP) de rayon r_0 , la concentration de la forme réduite, M ($M^{n+} + ne^- \rightarrow M$), au début du balayage est uniforme dans la goutte. Dès que commence le balayage, l'oxydant dans la solution a pour concentration :

$$C_o^* = \frac{i_d t_d}{\frac{4\pi}{3} r_0^3 nF} \quad (I.56)$$

avec :

i_d : courant de diffusion linéaire

t_d : temps d'électrodéposition

n : nombre de charge

F : constante de Faraday

r_0 : rayon de la goutte

C_o^* : concentration de l'élément dosé

Avant d'entamer la deuxième étape, un temps de repos est observé; il sert à supprimer les mouvements de convection. L'électrode est maintenue au potentiel de dépôt afin d'éviter la réoxydation de l'amalgame, mais le courant d'électrolyse devient nul car il n'y a plus d'agitation donc plus d'éléments apportés par convection.

II.2 Deuxième étape

Elle consiste en la redissolution du dépôt. On utilise maintenant l'électrode comme anode en balayant les potentiels vers les valeurs positives. Partant du potentiel de dépôt, l'électrode est portée à des potentiels plus élevés; on atteint alors le potentiel $E^{\circ'}$ auquel l'élément amalgamé est réoxydé .



Si la vitesse de balayage est suffisamment grande pour que la concentration au centre ($r = 0$) reste C_0^* jusqu'à la fin du balayage, on est dans les conditions de la diffusion semi-infinie. Il convient toutefois de faire une correction pour tenir compte de la forme sphérique de la goutte. Dans ce cas, on doit retrancher au terme plan un terme correctif de spécificité exprimant que le gradient de concentration s'établit à l'intérieur de la goutte et que la surface du champ de diffusion établi se rétrécit dans le temps³⁴.

Le courant de pic (**Annexe I.C**) est donné par la relation³⁴:

$$i_p = AD_0^{1/2} C_0^* \left[2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} v^{1/2} - \frac{0,725 \cdot 10^5 n D_0^{1/2}}{r_0} \right] \quad (\text{I.57})$$

avec :

i_p : courant de pic (A)

A : aire de la goutte (cm^2)

D_0 : coefficient de diffusion dans Hg (cm^2/s)

v : vitesse de balayage (V/s)

n : nombre de charge

r_0 : rayon de la goutte (cm)

C_0^* : concentration de l'élément dosé (mol/cm^3)

Le principe de la méthode est schématisé comme l'indique la figure I. 19

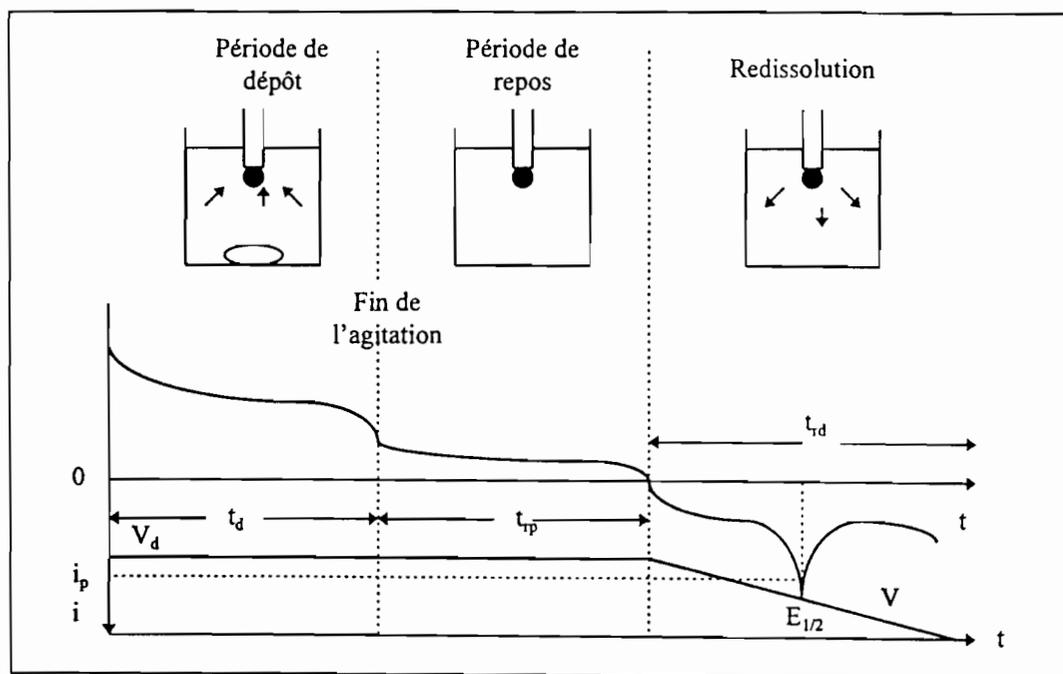


Figure I.19: Principe d'une analyse par redissolution anodique

E. COMBINAISON COULOMETRIE-POLAROGRAPHIE

Pour les semiconducteurs III-V, les dosages précis nécessitent de faibles et moyens niveaux, des durées expérimentales importantes. On doit considérer que le nombre de charges par mole est une valeur moyenne caractéristique du processus d'oxydation².

I. BUT

L'objectif de ce paragraphe consiste à déterminer le nombre de charges mis en jeu lors de la photo-oxydation de InP-n dans les électrolytes indifférents H_2SO_4 0,5 M et HCl 1 M au moyen de la combinaison coulométrie et de polarographie. En outre, la détermination du potentiel de bandes plates nous situera sur le type de dopage, le nombre de porteurs majoritaires, la largeur de la zone de charge d'espace du semiconducteur InP étudié.

Par suite, nous proposerons les mécanismes réactionnels et interpréterons l'évolution des courants et des potentiels de pic de l'indium photodissous en fonction des concentrations des acides.

II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

II.1. Capacité de la zone de charge d'espace

II.1.1. Principe de la mesure

Le principe de la mesure est basé sur le fait que le système étant chargé à l'interface, il est intéressant de moduler cet état de charge en imposant au potentiostat une perturbation variable en potentiel. A cette perturbation, on superpose une perturbation sinusoïdale de faible amplitude. On recueille ainsi au niveau de la cellule de mesure un signal d'impédance. On obtient alors, à l'aide d'une détection synchrone, deux signaux distincts en courant i proportionnels à la tension de polarisation. L'un est en phase (i/R) et l'autre en quadrature de phase (ωC) avec la perturbation.

Le signal récupéré permet d'accéder à l'impédance de l'interface et de mesurer la capacité différentielle de la zone de charge d'espace³⁷.

II.1.2. Dispositif expérimental

Le montage (**Annexe I.D**) est composé:

- * d'un potentiostat EG&G Princeton Applied Research Model 362 Scanning Potentiostat
- * d'un détecteur synchrone permettant d'imposer un courant sinusoïdal à la fréquence de 977 Hz .
- * d'un oscilloscope pour vérifier le courant sinusoïdal imposé.
 - * un atténuateur de puissance.
 - * une résistance réglable.
 - * un enregistreur XYY'
 - * une cellule électrochimique contenant:
 - ◆ une électrode semiconductrice InP de type n
 - ◆ une électrode de référence au sulfate mercureux
 - ◆ une contre-électrode au platine
 - ◆ une solution de H₂SO₄ 0,5 M Normadose

³⁷ T. Moreau - Thèse de Doctorat - Université de Paris VI. (1986)

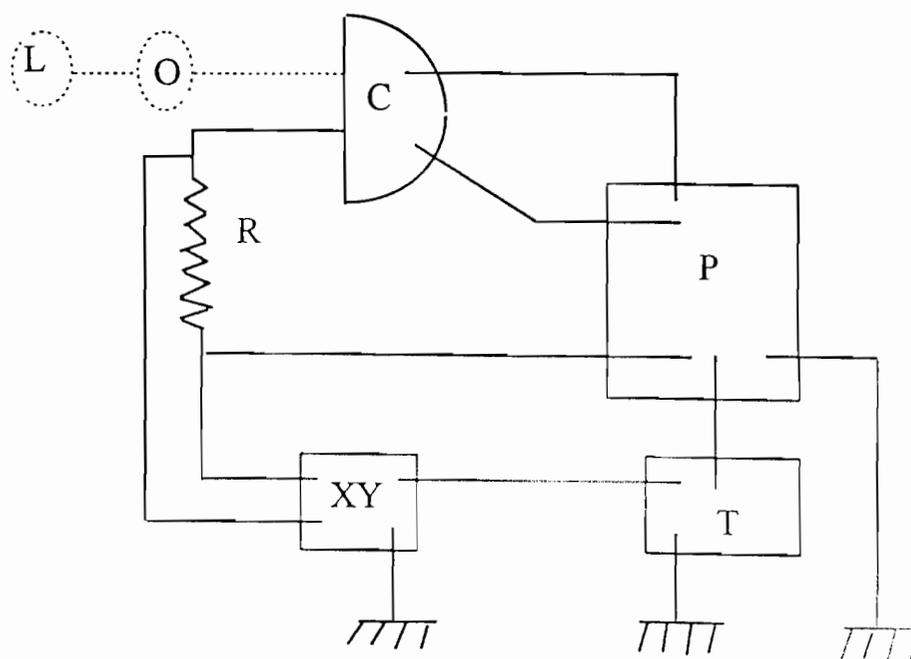
II.2. Photocourant et coulométrie

Le dispositif expérimental (Figure I.20), composé d'un système optique aligné comprend :

- une lampe électrique d'une puissance de 250 W fournissant une lumière blanche de longueur d'onde 633 nm,
- des atténuateurs de luminosité de densités optiques connues (**Annexe I.E**),
- une lentille convergente permettant de focaliser les rayons lumineux sur l'électrode semiconductrice,
- une fente servant à concentrer davantage la lumière incidente sur la cible,
- une cellule électrochimique dans laquelle se trouvent :
 - ♣ un électrolyte support (H_2SO_4 0,5 M ou HCl 1 M) ; le volume prélevé étant égal à 40 cm^3 ,
 - ♣ une électrode de référence au sulfate mercurieux,
 - ♣ une électrode auxiliaire en platine,
 - ♣ une électrode de travail constitué du semiconducteur InP- (**Annexe I.F**). Sa surface est d'environ 10 mm^2 et son épaisseur d'ordre de $400 \mu\text{m}$.

L'appareillage comprend également un potentiostat.

Les échantillons de InP-n cristallisent dans le réseau cubique à face centrées $\langle 100 \rangle$ et sont dopés à 10^{18} et à 10^{15} atomes par cm^3 avec des atomes d'étain ou de soufre. Le dispositif expérimental comporte également un potentiostat.



L: lampe; O: optique; C: cellule; R: résistance; P: potentiostat; XY: enregistreur; T: pilote

Figure I.20: Montage de voltampérométrie à balayage:
Mesure du photocourant et de la quantité de charge.

II.3. Polarographie

Le dispositif expérimental comprend:

- une électrode à goutte de mercure ultrapur contenu dans un capillaire de verre de diamètre 50 μm ,
- une électrode auxiliaire en platine,
- une électrode de référence Ag/AgCl/KCl 3M,
- une cellule de mesure polarographique.

Tous ces éléments sont commandés par le stand polarographique MDE 150. Ce dernier fonctionne à partir du logiciel Trace Master 5 ou directement à partir de l'analyseur polarographique POL 150.

Le poste à gouttes de mercure permet plusieurs types de gouttes dont celui de l'électrode à goutte de mercure pendante (H.M.D.E. : Hanging Mercury Drop Electrode).

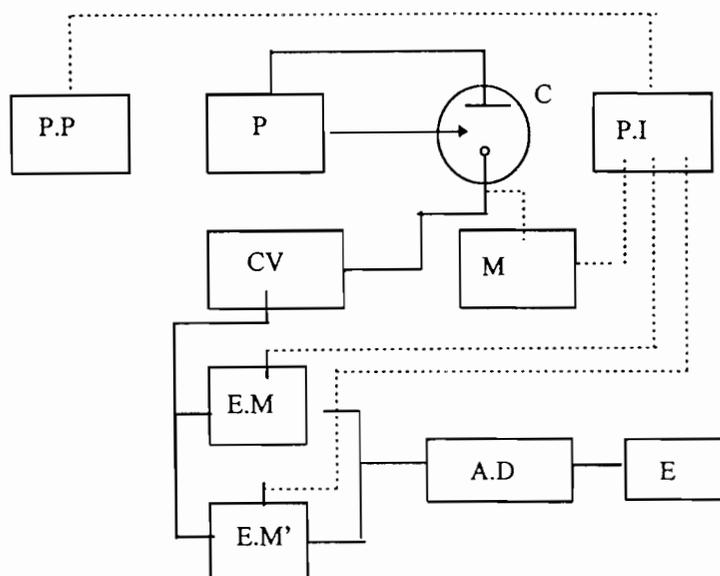
Dans le système Trace LabTM50, le stand polarographique MDE 150 est contrôlé par le logiciel Trace Master 5 via l'analyseur polarographique. C'est-à-dire que l'opération de désoxygénation, la durée de vie d'une goutte, le temps de grossissement d'une goutte, le nombre de gouttes, les temps d'attente et la vitesse d'agitation sont contrôlés par le logiciel Trace Master 5 ou directement par le POL 150. Seuls le réglage de la force du marteau, la régulation de la pression d'azote ne dépassant pas 3 bars sont manuels.

En outre, le dispositif comprend :

- un micro-ordinateur fonctionnant avec la version Windows 3.11
- une imprimante pour l'acquisition des polarogrammes.

Les électrolytes utilisés sont H_2SO_4 0.5 M Normadose et HCl 1 M préparés avec de l'eau Millipore de résistance 18,2 $\text{M}\Omega$.

Le dispositif expérimental est représenté par la figure I.21.



P.P.: Programmateur de potentiel; *P*: Potentiostat; *C*: Cellule;
P.I.: Programmateur d'impulsions; *CV*: Convertisseur i/V ; *M*: Marteau;
E.M.: Echantillonnage et mise en mémoire (juste avant impulsion);
E.M': Echantillonnage et mise en mémoire (juste après impulsion);
A.D.: Amplificateur différentiel; *E*: Enregistreur

Figure I.21: Schéma de principe du dispositif de la polarographie impulsionnelle différentielle

III Résultats

III.1 Potentiel de bandes plates

Les mesures ont été effectuées en milieu H_2SO_4 0,5 M.

III.1.1 Courbes $i = f(V)$

Dans la solution, il n'y avait pas de système rédox, sauf celui propre au solvant (H^+/H_2). Pour chaque échantillon, on enregistre une courbe $i = f(V)$ en restant dans la zone d'idéale polarisation ($i \sim 0$) (Figure I.22). Ainsi, le pH (0-1) de la solution reste constant et la surface de l'électrode n'est pas modifiée. Le modèle électrique utilisé dans notre montage assimilant l'électrode de travail à un condensateur, le courant doit rester négligeable.

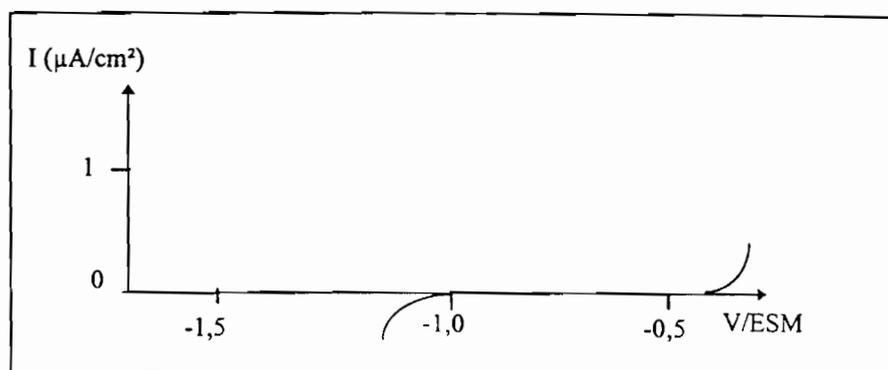


Figure I.22: Forme générale des courbes $i(V)$ pour InP - n:
Cas d'idéal polarisation

III.1.2. Courbes $C = f(V)$ et $C^{-2} = f(V)$

On trace les courbes $C = f(V)$, toujours dans la zone d'idéale polarisation, immédiatement après avoir tracé les courbes $i = f(V)$. Elles présentent pour chaque type de dopage une branche d'hyperbole (Figures I.23 et I.24).

Quant aux courbes $C^{-2} = f(V)$, elles sont des fonctions linéaires (Figures I.25 et I.26).

Les valeurs du potentiel de bandes plates ont été déterminées avec les électrodes de InP-n dopé à 10^{15} et 10^{18} atomes/cm³.

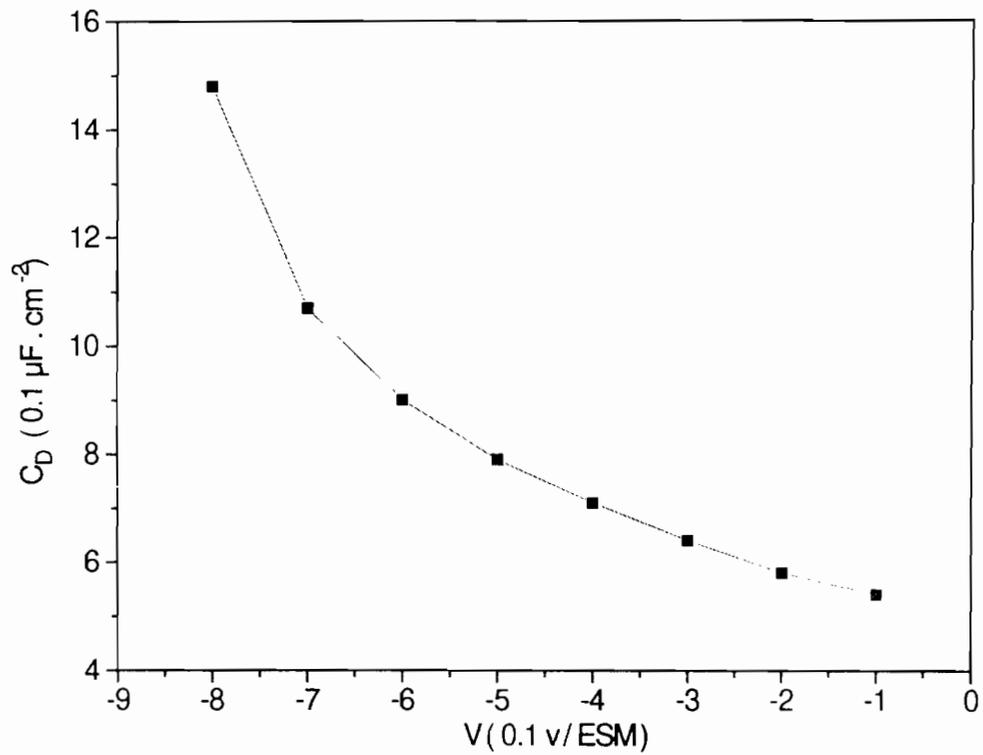


Figure I.23: Courbe $C_D = f(V)$ pour InP-n dopé à 10^{15}

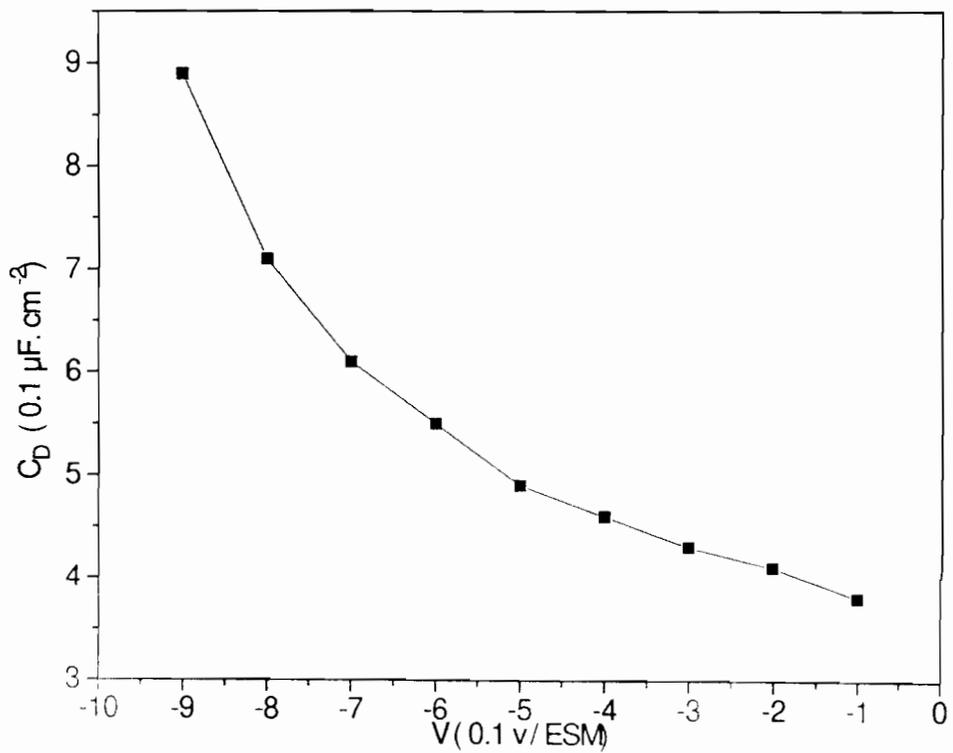


Figure I.24: Courbe $C_D = f(V)$ pour InP-n dopé à 10^{18}

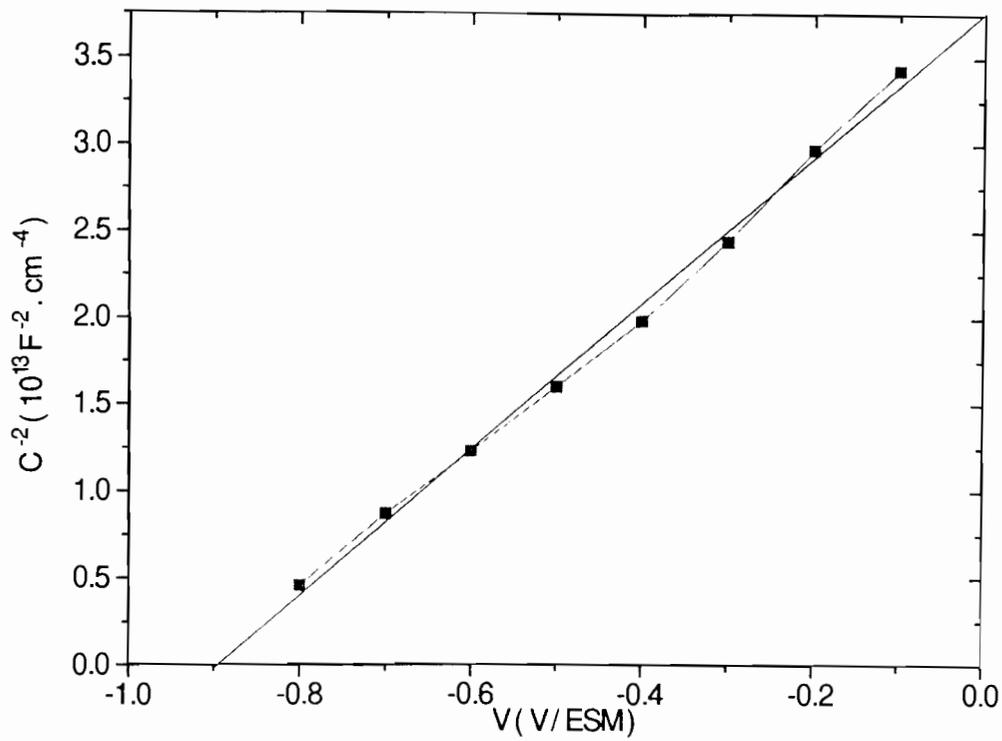


Figure I.25: Potentiel de bandes plates pour InP-n 10¹⁵

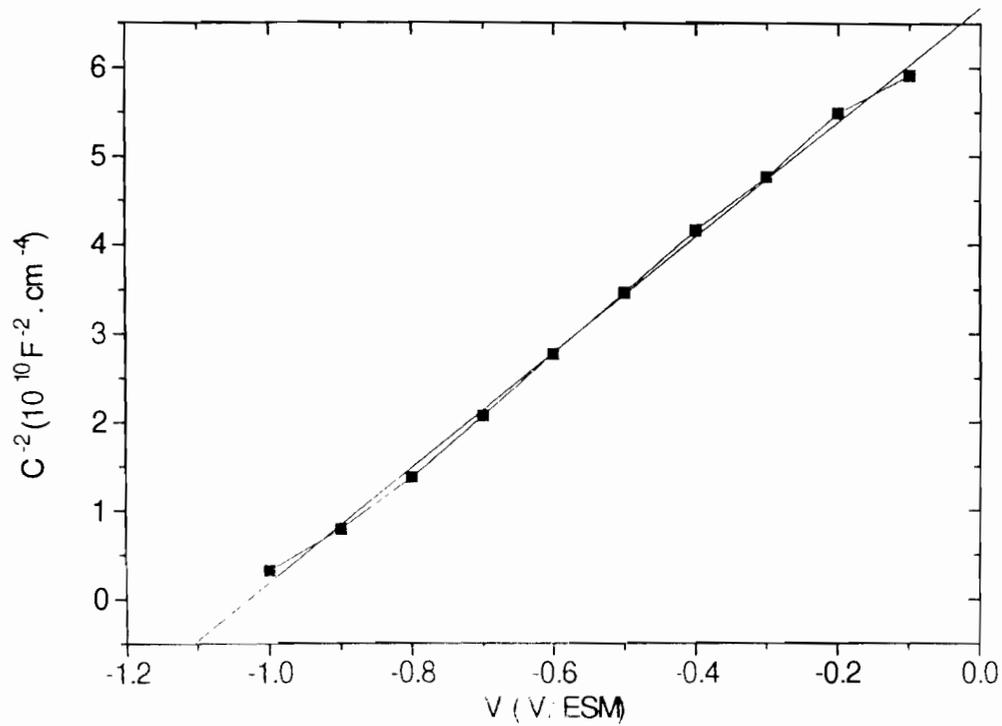


Figure I.26: Potentiel de bandes plates pour InP-n 10¹⁸

III.2. Photodissolution

Le processus de photodissolution s'est effectué sur une électrode semiconductrice InP-n plongée dans des électrolytes acides et soumise à une radiation d'une lumière monochromatique.

III.2.1. Courbe $i(V)$ sous éclairnement

La polarisation de l'électrode InP-n a été effectuée dans un premier temps entre -1 V et 0 V.

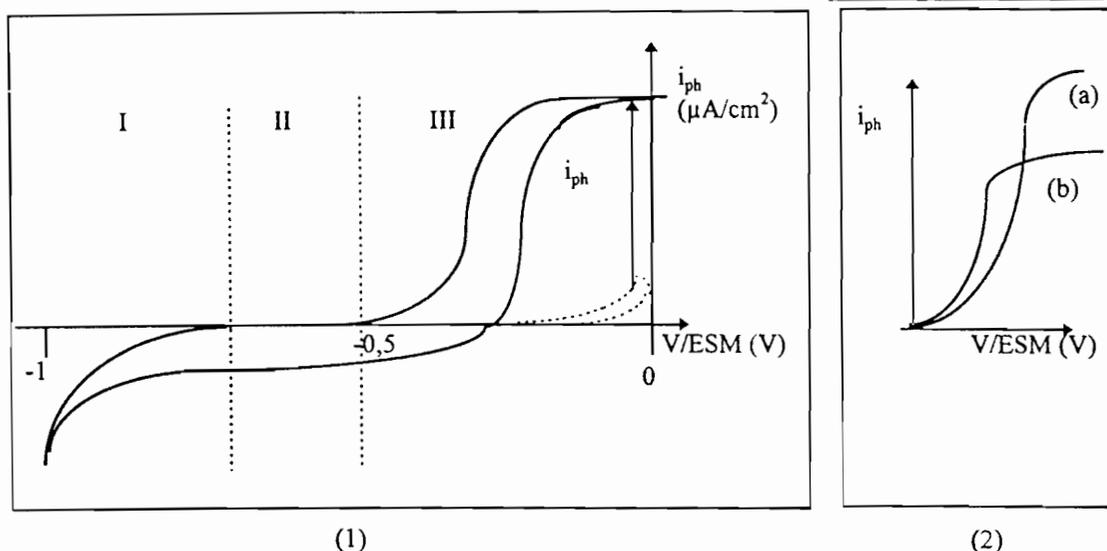


Figure I.27: Courbe $i(V)$ sous éclairnement (1) et Photocourant de InP-n dans H_2SO_4 0,5 M (2.a) et dans HCl 1 M (2.b)

On distingue trois zones distinctes:

- * Une zone sans courant (II) encadrée par deux "vagues".
- * La première "vague" (I) se situe aux potentiels les plus négatifs et correspond au dégagement de l'hydrogène. Cette "vague" caractérise la réduction des protons de l'électrolyte.
- * La seconde (III) est une "vague" située aux potentiels de l'oxydation du semiconducteur étudié.

Par la suite, nous avons travaillé avec les potentiels d'oxydation.

III.2.2. Quantité de charge

La quantité de charge nécessaire pour photodissoudre le matériau est déterminée au moyen de la courbe $i(t)$. La charge Q est obtenue en intégrant l'aire de la courbe tracée par chronoampérométrie.

Au cours des mesures, nous avons imposé un photocourant de 0,3 mA pendant 30 minutes. Les tracés obtenus sont schématisés sur la figure I.28.

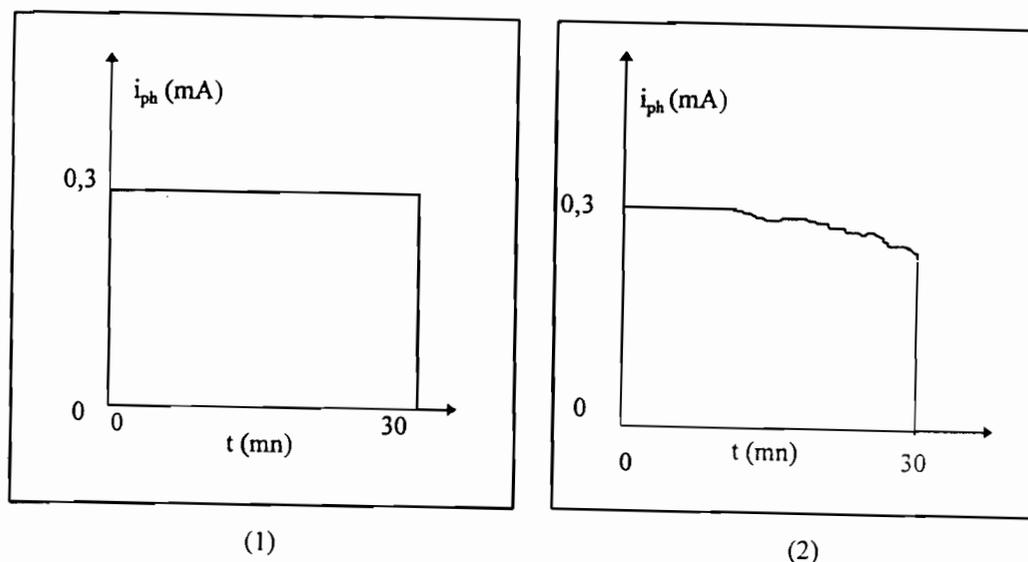


Figure I.28: Détermination de Q dans HCl 1 M (1) et dans H_2SO_4 0,5 M (2)

III.3. Polarographie

III.3.1. Polarogrammes

Les polarogrammes obtenus à l'issue de la photodissolution présentent deux pics. Cependant, il existe des différences au niveau des allures des courbes selon que l'on effectue les mesures dans H_2SO_4 0,5 M puis dans HCl 1 M ou avec des ajouts de l'un des électrolytes dans l'autre. Les mesures effectuées dans des solutions-étalons d'indium montrent que l'indium apparaît à - 470 mV /Ag/Ag⁺ dans H_2SO_4 0,5 M et à - 570 mV /Ag/Ag⁺ dans HCl 1 M .

Les résultats de mesures présentent une précision de 4% .

III.3.1.1. Polarogrammes dans H_2SO_4 0,5 M

Les polarogrammes présentent des pics assez arrondis. Ceux-ci ne reviennent pas suffisamment à la ligne de base amenant les hauteurs de pics à être largement inférieures aux courants de pics (Figure I.29).

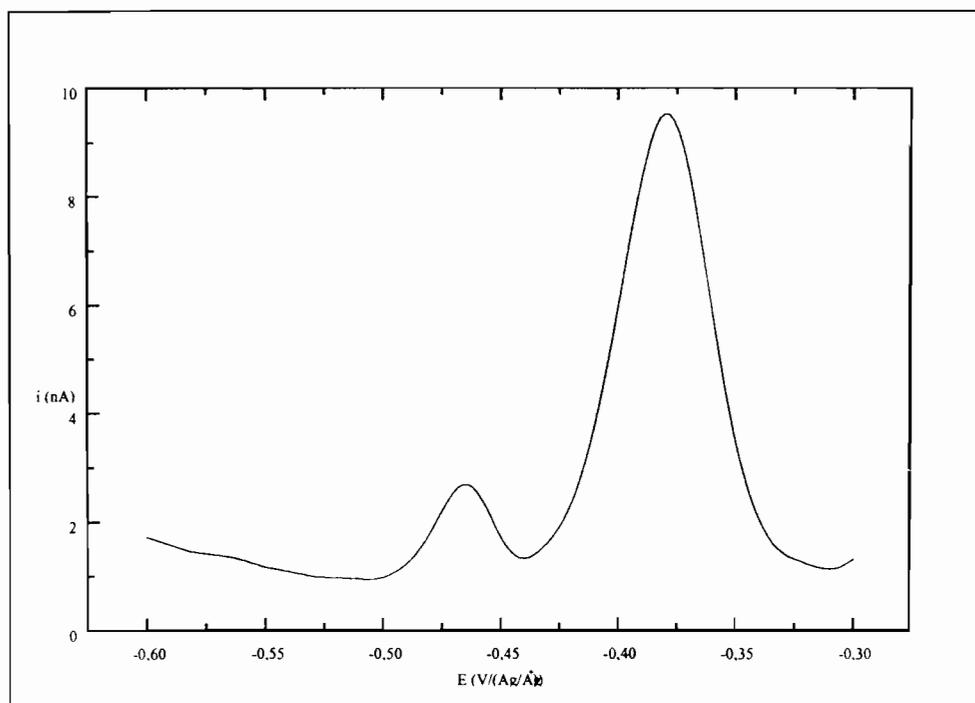


Figure I.29: Polarogramme d'une électrolyse à base de H_2SO_4 0,5 M

Les analyses effectuées montrent que l'échantillon contenant l'élément recherché (l'indium) présente des courants de pic plus faibles que ceux du second pic. Le pic de l'indium apparaît à -470 mV/Ag/Ag^+ avec une densité de courant moyenne de $1,5 \cdot 10^5 \text{ nA/cm}^2$. Le second pic se situe à un potentiel $E_{1/2} = -380 \text{ mV/Ag/Ag}^+$ et présente une densité de courant de l'ordre de $5 \cdot 10^5 \text{ nA/cm}^2$. Il présente en outre une aire assez grande ($4,132 \cdot 10^{-10} \text{ AV}$) par rapport à celle du pic de l'indium ($1,4 \cdot 10^{-10} \text{ AV}$). L'écart de potentiel entre les deux pics est de 90 mV . Enfin, on remarque que le tracé du second pic est immédiatement amorcé après la fin de celui du pic d'indium.

III.3.1.2. Polarogrammes dans HCl 1 M

Les pics sont assez aigus et reviennent complètement à la ligne de base. Par conséquent, les hauteurs de pics sont égales aux courants (Figure I.30). Le pic de l'indium a une densité de courant de $5 \cdot 10^5 \mu\text{A/cm}^2$ et une aire moyenne de $2,90 \cdot 10^{-7} \text{ AV}$. Le second pic, qui n'est pas perceptible sur la figure en raison de l'échelle, présente une densité de courant de $10^3 \mu\text{A/cm}^2$ et une aire de $7,85 \cdot 10^{-10} \text{ AV}$. Les polarogrammes dans cet électrolyte présentent le pic de l'indium à -570 mV et le second pic à -415 mV . L'écart de potentiel entre les pics est de 155 mV . Entre la fin de la première vague et le début de la seconde, il y a un écart de potentiel d'environ 75 mV . Après de petits ajouts de solution étalon, on obtient plusieurs polarogrammes.

La courbe notée (0) indique le polarogramme obtenu à partir de l'échantillon ; celle indiquée (1) représente le polarogramme tracé après un premier ajout d'une solution étalon d'indium $5,25 \cdot 10^{-6} \text{M}$. (2) et (3) sont respectivement les courbes des deuxième et troisième ajouts.

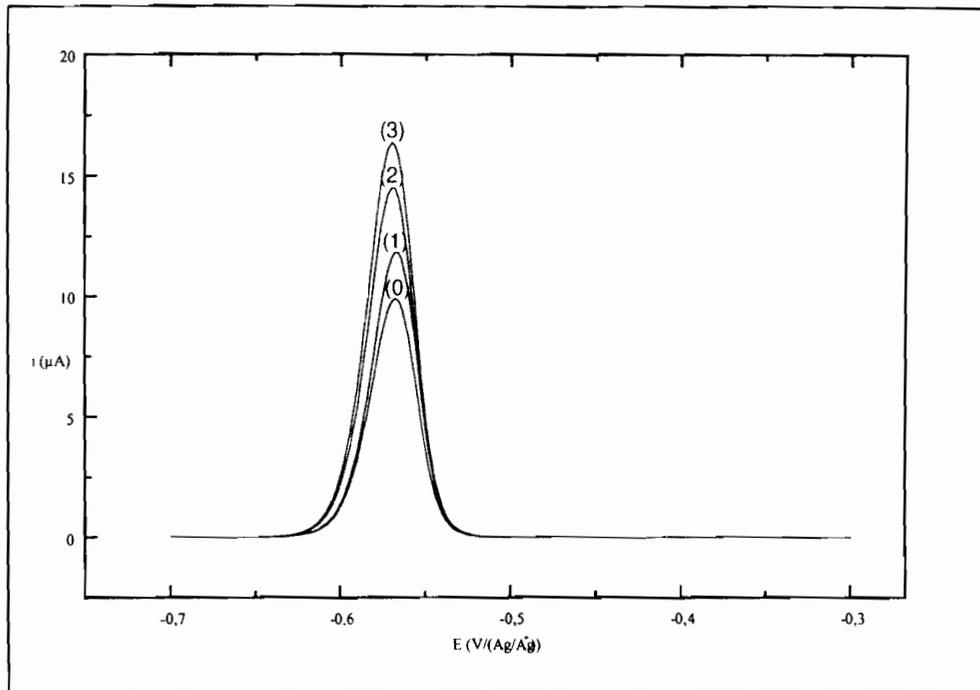


Figure I.30: Polarogramme d'une électrolyse à partir de HCl 1 M

Ainsi :

pour l'échantillon, $i_p = 9,82 \mu\text{A}$ et $E_{1/2} = -568,08 \text{ mV}$,
 après le 1^{er} ajout, $i_p = 11,75 \mu\text{A}$ pour $E_{1/2} = -568,52 \text{ mV}$,
 après le 2^{ème} ajout, $i_p = 14,51 \mu\text{A}$ pour $E_{1/2} = -568,92 \text{ mV}$,
 enfin, au 3^{ème} ajout, $i_p = 16,19 \mu\text{A}$ pour $E_{1/2} = -569,76 \text{ mV}$.

La discrimination du pic de l'élément photodissous étant plus aisée dans l'acide chlorhydrique, nous avons effectué des ajouts de HCl 2 M dans des électrolyses obtenues à partir de H_2SO_4 0,5 M.

III.3.1.3. Ajouts de HCl 2 M dans des électrolyses de H_2SO_4 0,5 M.

Les courants du pic de l'indium deviennent appréciables. En effet, dès qu'on effectue un ajout de solution HCl 2 M dans l'électrolyte H_2SO_4 0,5 M contenant l'indium photodissous, on remarque que le courant de pic augmente d'environ 500 nA (Figure I.31). En effet, de 3 nA dans H_2SO_4 0,5 M, le pic de l'indium passe à 470 nA après ajout. En revanche, il a été observé que le courant du second pic demeure négligeable (10 nA).

La droite parallèle (1) à la ligne de base est obtenue dans H_2SO_4 0,5 M et la courbe (2) est tracée après ajout de HCl 2 M.

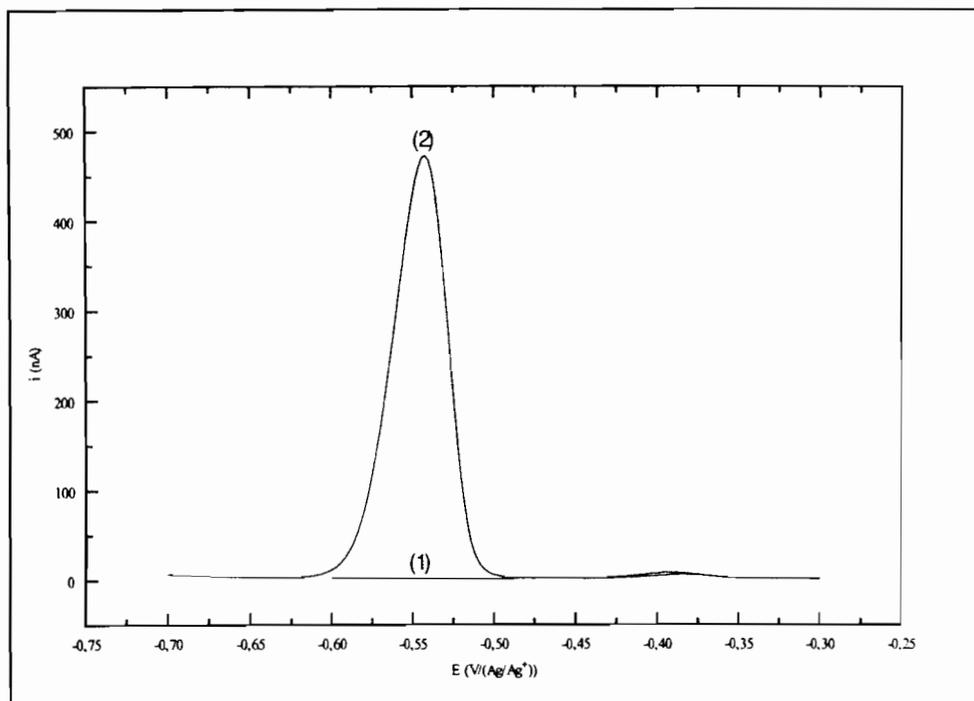


Figure I.31: Comparaison des courants de pic dans une électrolyse à base de H_2SO_4 0,5 M sans et avec ajout de HCl 2 M.

Afin de mesurer l'influence des ions SO_4^{2-} sur les courants de pics, nous avons effectué des ajouts de petites quantités de H_2SO_4 0,5 M dans HCl 1 M.

III.3.1.4. Ajouts de H_2SO_4 0,5 M dans des électrolyses de HCl 1 M.

Le courant de pic (i_p) de l'indium passe de $17,15 \mu\text{A}$ à $14,27 \mu\text{A}$ après un ajout de H_2SO_4 0,5 M. Puis à l'issue d'un autre ajout, i_p atteint la valeur $11,93 \mu\text{A}$. En outre, le potentiel de pic ($E_{1/2}$) se déplace légèrement vers des valeurs positives lors des ajouts. Ainsi, au courant de pic de $17,15 \mu\text{A}$, correspond $E_{1/2} = -568,12 \text{ mV}$, puis après un premier ajout, $E_{1/2}$ acquiert la valeur $-567,98 \text{ mV}$. Enfin, un autre ajout identique permet au potentiel de pic d'atteindre la valeur $-565,1 \text{ mV}$ (Figure I.32).

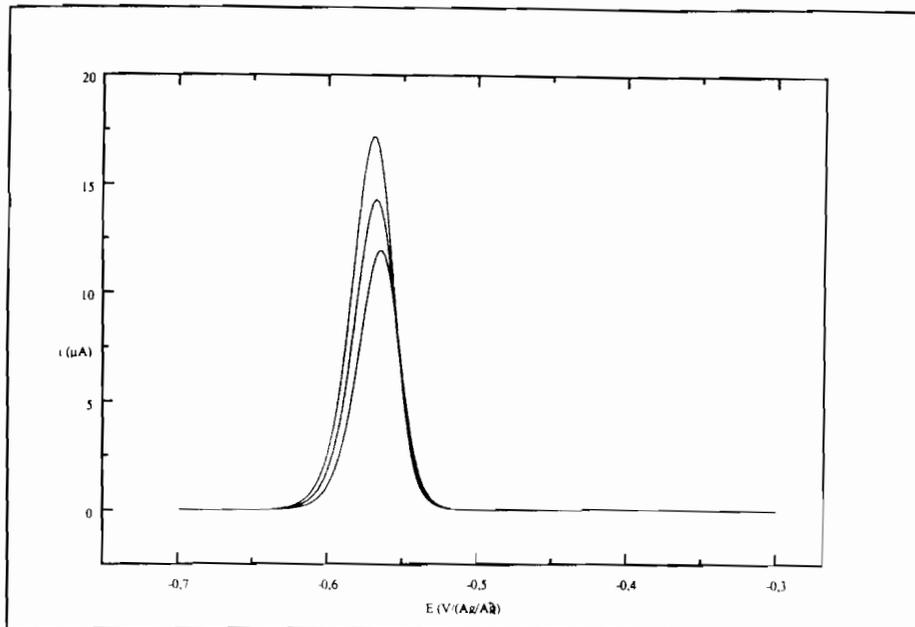


Figure I.32: Variation du potentiel et du courant de pic d'une électrolyse dans HCl 1 M après ajouts de H₂SO₄ 0,5 M

III.3.2. Concentrations d'indium

III.3.2.1. Méthode de détermination

Trois méthodes sont disponibles pour la détermination de concentrations des échantillons:

- * la méthode de la droite d'étalonnage par des solutions séparées,
- * la méthode de la droite d'étalonnage par ajouts.
- * la méthode des ajouts dosés.

III.3.2.1.1. Méthode de la droite d'étalonnage par des solutions séparées

On trace, d'abord, une courbe pour chacun des 3 étalons obtenus par dilution directe de la solution mère. Ensuite, on construit une courbe pour l'échantillon dilué.

Enfin, la concentration de l'échantillon ($C_{\text{éch}}$) est déduite de l'équation de la droite d'étalonnage (ajustée par la méthode des moindres carrés) et de la valeur de la hauteur (ou du courant) de pic trouvée expérimentalement à partir de la courbe $i(V)$ de l'échantillon.

III.3.2.1.2. Méthode de la droite d'étalonnage par ajouts

Celle-ci se différencie de la première dans la préparation des solutions-étalons et de sa mise en œuvre. Elle consiste à tracer d'abord la courbe de l'électrolyte support (essai à blanc). Par la suite, on trace également pour chaque ajout (étalon ainsi obtenu) une courbe. Après avoir tracé la courbe de l'échantillon dilué, la concentration de l'échantillon ($C_{\text{éch}}$) est déduite de l'équation de la droite d'étalonnage (ajustée par la méthode des moindres carrés) et de la valeur de la hauteur (ou du courant) de pic trouvée expérimentalement à partir de la courbe $i(V)$ de l'échantillon.

III.3.2.1.3. Méthode des ajouts dosés

Dans cette méthode, on limite les erreurs dues à la dilution (on ne renouvelle pas le contenu de la cellule de mesure entre 2 ajouts contrairement aux deux précédentes méthodes utilisant une droite d'étalonnage). Cette méthode présente d'autres avantages tels que la rapidité de la mise en œuvre, l'utilisation d'un seul volume d'électrolyte support.

III.3.2.1.3.1. Principe

Des volumes identiques (1, 2 ou 3 volumes) d'une solution étalon sont ajoutés à la solution contenant l'échantillon. Cette méthode de calcul consiste à déterminer pour chaque espèce une droite d'ajouts d'équation:

$$I = AC + B \quad (\text{I.58})$$

avec:

I: courant de pic

A et *B*: coefficients déterminés à l'aide des quatre solutions

C: concentration de l'espèce étudiée

Les quatre solutions sont composées comme suit: A l'échantillon brut, on ajoute 3 fois successivement une petite quantité de solution étalon et on trace pour chaque solution une courbe $i(V)$.

La droite des ajouts est ajustée par la méthode des moindres carrés.

La concentration de l'espèce dans l'échantillon $C_{\text{éch}}$, correspond au rapport $-B/A$ (graphiquement $C_{\text{éch}}$ correspond à la valeur absolue de l'abscisse du point d'intersection entre la droite des ajouts et l'axe des concentrations).

La détermination de la concentration d'échantillon par cette méthode est présentée en **Annexe I.G.**

III.3.2.1.3.2. Teneurs en indium

Les quantités de matière de l'élément photodissous dans le volume V de l'électrolyte indifférent ont été déterminées graphiquement par la méthode des ajouts dosés comme représentés sur la figure I.33. La concentration de In^{3+} déterminée dans H_2SO_4 0,5 M est de $2,30 \cdot 10^{-5}$ M. Après ajout d'acide chlorhydrique, nous avons obtenu une valeur proche: $2,41 \cdot 10^{-5}$ M. Soit un écart de 4,6%.

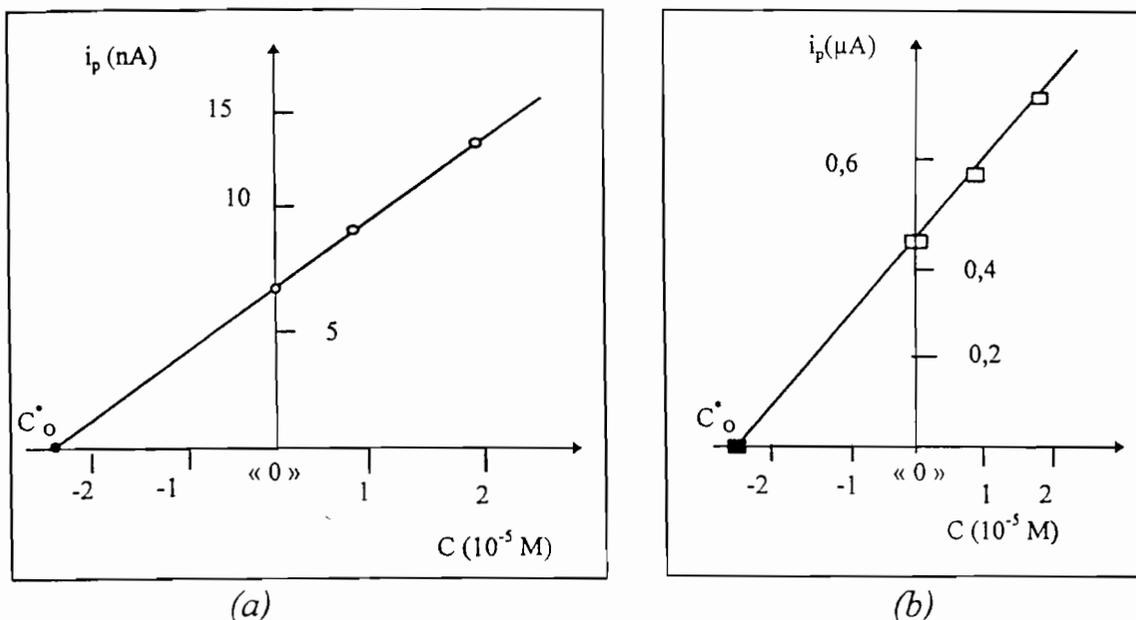


Figure I.33: Détermination de la concentration d'indium:
 dans H_2SO_4 0,5 M (a): $C^*_o = 2,30 \cdot 10^{-5}$ M;
 dans H_2SO_4 0,5 M + HCl 2 M (b): $C^*_o = 2,41 \cdot 10^{-5}$ M

Les résultats de mesures effectuées dans chaque électrolyte sont consignés dans le tableau I.1. Les concentrations C^*_o sont comprises entre $1,75 \cdot 10^{-5}$ M et $2,75 \cdot 10^{-5}$ M dans H_2SO_4 0,5 M. Quant aux mesures effectuées dans HCl 1 M, les résultats varient entre $2,08 \cdot 10^{-5}$ M et $2,88 \cdot 10^{-5}$ M.

III.4. Nombre de charges

Connaissant le nombre de coulombs Q qui traverse l'électrolyte de volume V et ayant déterminé la concentration C^*_O de l'élément photodissous, on détermine le nombre de charge z par la relation :

$$Q = z F C^*_O V \quad (I.59)$$

F est la constante de Faraday

L'éclairement de l'électrode semiconductrice InP-n correspondant à un photocourant de 0,3 mA appliqué pendant 30 minutes a permis le calcul de la quantité de charge Q ($Q = 0,54$ C). La détermination de C^*_O permet à partir de la relation (I.61) de calculer z le nombre de charges.

Les valeurs de z obtenues dans H_2SO_4 0,5 M et dans HCl 1 M sont consignées dans le tableau I.1. Elles sont quelque peu dispersées. Cependant, en milieu acide sulfurique, la majorité des valeurs du nombre de charge varient entre 7 et 8, alors qu'en milieu chlorhydrique, la moyenne des valeurs de z est proche de 6.

Tableau I.1: Concentrations d'indium et nombres de charges lors de la photodissolution de InP type n

Electrolyte	C^*_O ($10^{-5}M$)	z
H_2SO_4 0,5 M	2,14	6,55
H_2SO_4 0,5 M	1,78	7,84
H_2SO_4 0,5 M	2,04	6,85
H_2SO_4 0,5 M	2,05	6,82
H_2SO_4 0,5 M	2,01	6,95
H_2SO_4 0,5 M	1,95	7,18
H_2SO_4 0,5 M	1,75	7,99
HCl 1 M	2,41	5,79
HCl 1 M	2,30	6,08
HCl 1 M	2,44	5,73
HCl 1 M	2,08	6,72

III.5. Epaisseur de InP dissoute

Lors de la photodissolution, le semiconducteur perd une certaine épaisseur e .

En considérant la réaction photoélectrochimique



et en notant n le nombre de moles de InP, la quantité de charge est $Q = z n F$,

On obtient e , l'épaisseur enlevée:

$$e = \frac{QM}{zaSF} \quad (\text{I.60})$$

avec:

Q : quantité de charge

M : Masse molaire de InP

a : masse volumique de InP

S : surface de InP

F : constante de Faraday

z : nombre de charge

Les calculs ont été effectués en considérant $a = 4,81 \text{ g/cm}^3$; $S = 10 \text{ mm}^2$.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.2

Tableau I.2: Epaisseur dissoute de InP-n

Electrolyte	z	e (μm)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	6,55	2,57
H ₂ SO ₄ 0,5 M	7,84	2,15
H ₂ SO ₄ 0,5 M	6,85	2,46
H ₂ SO ₄ 0,5 M	6,82	2,47
H ₂ SO ₄ 0,5 M	6,95	2,43
H ₂ SO ₄ 0,5 M	7,18	2,35
HCl 1 M	5,73	2,94
H ₂ SO ₄ 0,5 M	7,99	2,11
HCl 1 M	5,79	2,91
HCl 1 M	6,08	2,77
HCl 1 M	5,73	2,94
HCl 1 M	6,72	2,51

Il est possible, à partir des résultats de ce tableau, de tirer le constat suivant : le nombre d'électrons est proche de 6 en milieu chlorhydrique et proche de 8 en milieu sulfurique.

IV. INTERPRETATION DES RESULTATS

IV.1. Potentiel de bandes plates

Le potentiel de bandes plates est obtenu expérimentalement en traçant $1/C_D^2 = f(V)$ en fonction du potentiel appliqué et en extrapolant jusqu'au point de rencontre avec l'axe des potentiels. La linéarité des courbes C_D^{-2} (V) dans tout le domaine de balayage en potentiel est conforme au modèle correspondant à la situation d'appauvrissement, c'est-à-dire, celle où la capacité de charge d'espace dépend du potentiel imposé: c'est le modèle de Mott-Schottky⁵. Les valeurs du potentiel de bandes plates ont été déterminées avec les électrodes de InP dopé à 10^{15} et 10^{18} atomes/cm³.

Après un décapage mécanico-chimique au moyen du mélange brome-méthanol, les mesures effectuées avec les valeurs de résistance différente présentent des valeurs invariables de potentiel de bandes plates. Pour les deux types d'électrode de InP dopées à 10^{15} et 10^{18} atomes/cm³, on observe une différence de valeur de V_{bp} .

Dans le cas du dopage assez élevé (10^{18} atomes/cm³), $V_{bp} = -1,10$ V et pour le dopage plus faible (10^{15} atomes/cm³), $V_{bp} = -0,90$ V.

La jonction électrolytique fait apparaître une courbure de bandes au sein du semiconducteur³⁸. Dans ce type de jonction, le potentiel de courbure est égal à la différence entre le potentiel appliqué V et le potentiel de bandes plates V_{bp} .

Cette grandeur est influencée par :

les facteurs liés aux propriétés même du semiconducteur (facteurs intrinsèques);

les facteurs liés à l'établissement de la jonction (facteurs extrinsèques).

IV.1.1. Facteurs intrinsèques

Le potentiel de bandes plates est bien sûr sensible aux types n ou p du matériau puisque face à un même électrolyte la différence $V_{bp}(p) - V_{bp}(n)$ correspond à la largeur de bande interdite du matériau, à l'effet de dopage près.

Il est fonction également de la concentration en porteurs ionisés car la position du niveau de Fermi en dépend:

³⁸ A. S. Feiner, A. J. Mc Evoy et P. P. Infelta., *Surf.Sci.* **190** (1987) 411

pour un semiconducteur de type n

$$E_C - E_F = kT \ln \frac{N_C}{N_D} \quad (\text{I.61})$$

pour un semiconducteur de type p

$$E_F - E_V = kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (\text{I.62})$$

avec:

N_C : densité effective d'états dans le bas de la bande de conduction

N_V : densité effective d'états dans le haut de la bande de valence

T : température absolue

k : constante de Boltzmann

N_A : concentration en atomes accepteurs d'électrons

N_D : concentration en atomes donneurs d'électrons

E_C : énergie de la bande de conduction

E_V : énergie de la bande de valence

E_F : énergie du niveau de Fermi

Au cours de nos mesures, la différence de potentiel de bandes plates entre InP-n 10^{15} et 10^{18} vérifie bien la relation (voir Tableau I.3 ci-après).

$$V_{bp1} - V_{bp2} = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_{D2}}{N_{D1}} \quad (\text{II.63})$$

Tableau I.3: Variation de V_{bp} pour un rapport de dopage donné

$N_{D2} = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$V_{bp2} = -1,10 \text{ V}$	$V_{bp1} - V_{bp2} = +0,20 \text{ V}$
$N_{D1} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$V_{bp1} = -0,90 \text{ V}$	

Ces résultats vérifient assez bien la théorie. En effet, pour un rapport de dopage de 1000, la variation de potentiel de bandes plates est de 0.18 V.

Par ailleurs, l'inverse de la pente de chaque courbe C^{-2} (V) permet de déterminer le dopage de l'électrode utilisée que présente le tableau I.4.

Tableau I.4 : Dopage expérimental des électrodes semiconductrices InP

Valeurs approximatives	Valeurs déterminées
$N_D = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{18}$
$N_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$2,71 \cdot 10^{15}$

Un autre facteur intrinsèque non négligeable est la position du haut de la bande de valence. En effet, à partir des mesures du potentiel de bandes plates, cette position suit une loi linéaire avec l'électronégativité de l'anion du matériau. Dans notre cas, il s'agit du phosphore dont les degrés d'oxydation sont de -3 dans H_3P , -2 dans H_4P_2 , +1 dans H_3PO_2 , +3 dans H_3PO_3 , +4 dans $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ et +5 dans H_3PO_4 . Le phosphore étant du groupe VA, son électronégativité est assez faible.

IV.1.2. Facteurs extrinsèques

Précédemment, nous avons vu que la présence d'états en surface influait également sur la charge de l'interface et peut lorsque la densité est suffisante, bloquer le niveau de Fermi faisant ainsi glisser les bandes énergétiques du semiconducteur^{39,40}.

Le passé électrochimique et en particulier la décomposition anodique du matériau utilisé modifie irréversiblement l'interface ainsi que la valeur du potentiel des bandes plates.

L'obtention de la capacité, du nombre de porteurs majoritaires et de l'épaisseur de la zone de charge d'espace est soumise à la polarisation des matériaux semiconducteurs. Il existe évidemment des limites physiques à cette étude en potentiel. Une borne, à faible courbure, est due au courant des porteurs majoritaires. Ce courant débute au potentiel de dégagement de l'hydrogène pour les semiconducteurs de type n tels que InP étudié. L'autre borne est liée à deux phénomènes différents. On peut avoir un courant d'oxydation qui entraîne la dissolution du matériau ou la croissance d'un film d'oxyde. Dans le cas de la croissance d'un film d'oxyde, on observe une dérive du potentiel de bandes plates. Nous avons remarqué cette situation lorsque nous avons imposé des valeurs de potentiel plus négatifs par rapport au potentiel de dégagement d'hydrogène.

³⁹ P. Allongue et H. Cachet - *Surf. Sci.*, **168** (1986) 356

⁴⁰ D. Lincot - *Thèse de Doctorat d'état de l'Université de Paris VI* (1986)

La dissolution n'a guère d'incidence sur les mesures effectuées. Si nous continuions nos mesures à forte polarisation, il se serait produit un phénomène d'avalanche. Le semiconducteur serait détruit à ce potentiel.

Ces deux cas nous illustrent les précautions qu'il faut prendre au niveau des bornes de polarisation de l'électrode. Le domaine de potentiel utilisable pour les mesures de capacité est lié au matériau lui-même (grandeur de l'énergie de bande interdite) et à l'électrolyte (pH, effet d'anions, etc.)

Au contraire du cas précédent où la densité de dopants est uniforme ($1/C^2(V)$ linéaire), il y a le cas où le dopage est hétérogène et son incidence sur l'exploitation des résultats. En suivant les variations du dopage en fonction de W lors de l'exploration du matériau en profondeur, la courbe $1/C^2(V)$ ne décrit pas une droite.

IV.2. Photodissolution

Les charges créées dans la charge d'espace lors de l'éclairement de InP-n sont soumises au champ électrique E qui y règne. Ce champ dissocie les paires électron-trou. Les charges positives sont collectées à la surface du semiconducteur alors que les charges négatives s'écoulent vers l'intérieur du matériau. On a ainsi une modification complète de l'interface semiconducteur/électrolyte: on observe un excès de porteurs minoritaires à la surface de l'électrode. Ces charges sont responsables de la naissance d'un photocourant. Celui-ci sous une illumination constante et à une polarisation suffisamment positive, tend vers un palier. La présence de ce photocourant entraîne une photoréaction. En effet, les trous arrivant en excès à la surface participent à des réactions électrochimiques en solution électrolytique. Ces mêmes trous provoquent un appauvrissement en électrons de la surface. Les liaisons interatomiques s'affaiblissent jusqu'à leur éventuelle rupture. Quand les trous ne sont pas évacués par une espèce rédox en solution, on observe une destruction du réseau cristallin de surface et ainsi une dissolution du semiconducteur.

La légère décroissance du photocourant en chronoampérométrie montre qu'en plus de la dissolution, il y a formation d'oxyde stable en surface.

La dissolution de InP-n s'accompagnera donc de la formation d'un film d'oxyde superficiel qui dépend de l'électrolyte, du pH... En effet, la solubilité des espèces dissoutes est liée à la nature de l'électrolyte dont le rôle est primordial dans la réaction de photodissolution.

Les manipulations effectuées dans H_2SO_4 0,5 M et HCl 1 M ont permis de comparer l'effet des anions.

Dans l'acide chlorhydrique, nous avons observé au cours de la dissolution un photocourant stable. Cela serait dû au fait que l'indium se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et qu'il forme des complexes avec les ions chlorures.

Dans l'acide sulfurique, on remarque une variation du photocourant pour la même puissance lumineuse.

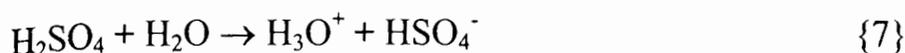
La baisse du photocourant induit une perturbation au sein de la cinétique de dissolution. Cela indique que l'électrolyte est incapable d'évacuer les produits de dissolution de la surface de l'électrode. Par conséquent, il se présente une situation de modification de la surface de InP-n. Cette mauvaise évacuation pourrait s'expliquer par la faible solubilité de l'indium dans l'acide sulfurique. Il se formerait alors un oxyde d'indium insoluble à la surface de l'électrode semiconductrice.

Nous observons qu'avec l'acide chlorhydrique, l'évacuation des produits est assez rapide pour éviter leur accumulation en surface et le photocourant demeure constant. Cela a été aussi remarqué dans le cas d'une solution de HF à 5% car il est connu que HF dissout très rapidement les oxydes d'indium et de phosphore ⁴¹.

IV.3. Analyse de l'indium photodissous par polarographie

Le comportement de l'indium photodissous dans H_2SO_4 0,5 M peut être compris à partir du bilan des espèces ioniques ou moléculaires. En effet, la détection de cet élément est gênée par la présence des ions sulfates. Le fait que le polarogramme ne revient pas totalement à la ligne de base rend délicate la détermination de la concentration de l'indium dans cet électrolyte. Afin de s'assurer de la précision sur cette grandeur, des quantités connues d'acide chlorhydrique ont été ajoutées dans le mélange réactionnel. Cette opération a permis de réduire l'interférence des ions gênants et de déterminer des concentrations appréciables de l'élément recherché. Le mécanisme réactionnel du processus pourrait s'expliquer par le mode de dissociation de l'acide sulfurique. En milieu aqueux, le premier proton se dissocie selon la réaction électrochimique:

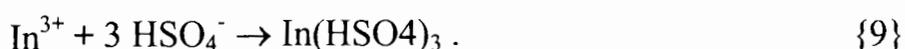
⁴¹ J. Jaume, C. D. Chouvy, J. Vigneron, M. Herlem, E. M. Khomri, J. L. Sculfort, D. Le Roy et A. Etcheberry - *J. Phys. III France* 4 (1994) 273-291



La dissociation assez lente du second proton ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-2}$), entraîne la réaction



En tenant compte des espèces ioniques en solution aqueuse, on peut supposer la présence des complexes moléculaires $\text{In}(\text{HSO}_4)_3$, et $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ formés suite aux réactions chimiques respectives :



Ces différentes espèces seraient à l'origine de la faiblesse du courant de pic observé et probablement du déplacement de $E_{1/2}$. La forme arrondie et l'étalement du pic de l'indium seraient dus à l'encombrement stérique des ions HSO_4^- et SO_4^{2-} . Ils présentent de grands rayons ioniques et par conséquent engagent de faibles liaisons chimiques avec In^{3+} . Ces entités ioniques contribueraient à générer un système lent et irréversible pendant l'électrolyse en milieu acide sulfurique⁴².

L'observation du second pic serait attribuée à la présence du plomb. En effet, quelles que soient les précautions de désoxygénation et de propreté, il existe toujours du plomb à l'état de traces⁴³. Le pic de cet élément apparaît aux environs de - 380 mV. L'écart entre le potentiel de l'indium et celui du plomb est de 90 mV. Il faut aussi noter qu'une pollution d'origine chimique provenant de la technique de montage de l'électrode semiconductrice (laque d'argent, colle Araldite, résine, décapage au mélange brome-méthanol, etc.) pourrait amplifier l'intensité du courant du pic du plomb à partir du processus de photodissolution. En effet, le second pic est suffisamment accru lors de l'analyse polarographique de l'échantillon.

Les ions chlorure introduits dans les électrolytes d'acide sulfurique ont pour effet d'exalter la hauteur du pic de l'indium. De plus, le plomb constitue

⁴² *Encyclopedia of Electrochemistry of elements*, Vol. 6, A. J. Bard Editor - Marce Dekker éd. New York (1976)

⁴³ C. Peker - *Polarographie à impulsions*, Thèse de l'Université de Paris VI (1964)

lors de la détection de l'indium une interférence. Celle-ci sera atténuée par la formation du complexe de type HgCl_2 très stable en milieu chlorhydrique et surtout à l'effet complexant des chlorures vis-à-vis des ions In^{3+} . L'ajout des chlorures permet donc d'accéder à la concentration de l'indium avec une meilleure précision.

En fait, l'indium libéré à l'étape de la redissolution anodique suivant la réaction chimique :



serait responsable de l'exaltation de la hauteur du pic.

Le pH de HCl 1 M et de H_2SO_4 0,5 M est très proche de 0 (pH 0-1). La détermination de la concentration de l'élément recherché dans le milieu acide concentré n'est pas entravée par la présence des ions H_3O^+ . En outre, dans HCl 1 M, cette détermination est d'autant plus aisée que le polarogramme revient totalement à la ligne de base et que le pic du plomb, apparaissant à 155 mV par rapport à celui de l'indium, est négligeable. Les pentes assez élevées des courbes polarographiques suggèrent la présence d'un système rapide et réversible³³. Le courant de pic résulte essentiellement de l'élément métallique du semiconducteur photodissous en milieu acide chlorhydrique. Il faut cependant remarquer que l'ajout des ions Cl^- dans les électrolyses à base de H_2SO_4 0,5 M n'apporte pas de variation notable dans la quantification de l'élément dosé. En effet, dans l'électrolyte H_2SO_4 0,5 M seul, la teneur de l'indium est de $2,30 \cdot 10^{-5}$ M ; après un ajout de 1 ml de HCl 2 M, alors que l'on enregistre un courant de pic environ 400 fois plus intense, la concentration de l'indium est de $2,41 \cdot 10^{-5}$ M. Ce qui montrerait que le phénomène le plus important est la photoélectrolyse. En fait, c'est dans la cellule photoélectrochimique que s'effectue la dissolution du matériau sous l'effet du rayonnement lumineux. L'ajout à l'échantillon d'un autre électrolyte acide au cours de l'analyse polarographique ne modifie pas considérablement la concentration de l'élément photodissous.

Par ailleurs, les ions SO_4^{2-} ont un effet atténuateur sur la hauteur du pic d'indium et l'environnement stérique qu'ils créent constituerait une zone où les cations In^{3+} viendraient se fixer préférentiellement favorisant ainsi un léger déficit de la quantité d'indium en milieu acide chlorhydrique.

Tous les polarogrammes sont décalés de la ligne de base. Cela est dû au courant résiduel. En effet, le courant qui circule entre les deux limites.

d'électroactivité en l'absence d'espèces électroactives est appelé courant résiduel³³. Il a deux composantes résultant, l'une, de l'oxydation ou de la réduction de traces d'impuretés (par exemple des ions des métaux lourds ou de l'oxygène présent dans le solvant ou l'électrolyte indifférent) et l'autre de la charge de la double couche. La première constitue le courant résiduel faradique, la seconde est appelée courant capacitif. Même pour des solutions purifiées avec beaucoup de soin, la composante non faradique peut rendre le courant résiduel assez grand³⁴.

Dans le cadre de nos mesures, la valeur moyenne du courant résiduel est de 2 nA pour les polarogrammes obtenus avec H_2SO_4 0,5 M et de 20 nA pour ceux de HCl 1 M. Du fait des ordres de grandeur des courants de pic mesurés dans chaque électrolyte, l'analyse polarographique dans H_2SO_4 0,5 M présente une erreur relativement élevée.

L'un des points importants de ce travail est de pouvoir atteindre par cette méthode des concentrations très faibles de substances photodissoutes. Dans cette optique, nous avons effectué une dilution d'un facteur suffisamment élevé sur une électrolyse à base de HCl 1 M. La teneur en indium de la solution-fille a été parfaitement déterminée (Figure I.34)

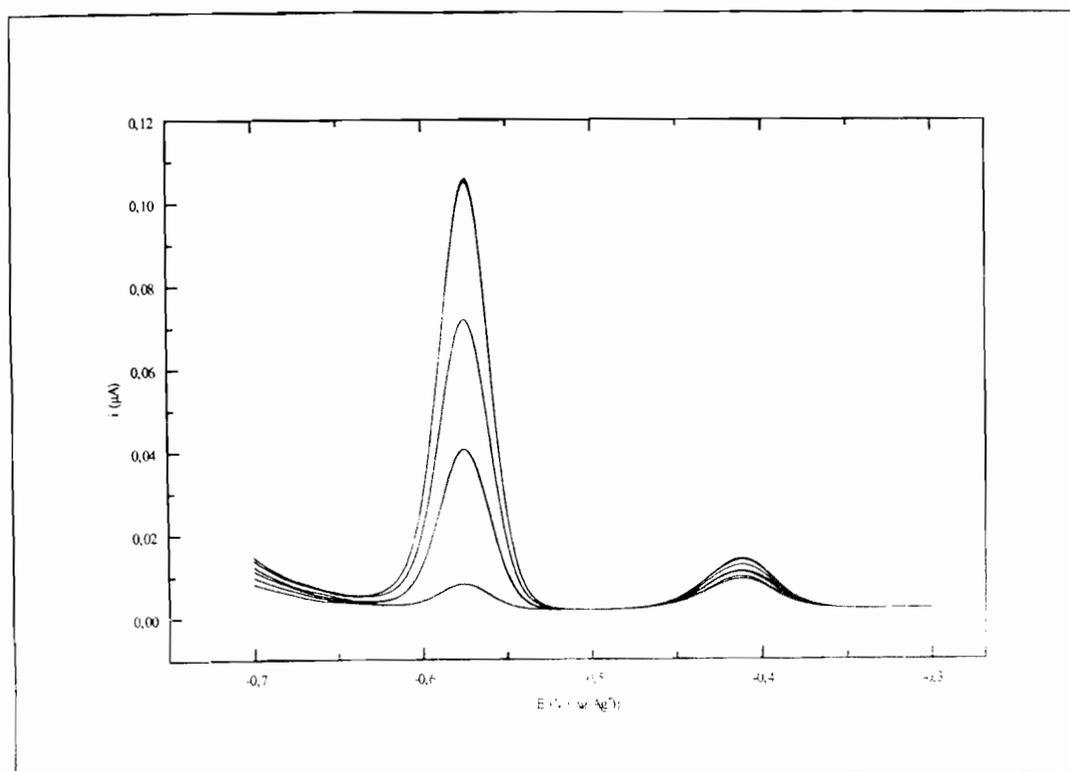


Figure I.34: Polarogramme d'une électrolyse suffisamment diluée.

En effet, à partir d'une dilution de facteur 501 réalisée sur une électrolyse de concentration $2,41 \cdot 10^{-5}$ M, nous avons obtenu une teneur en indium de l'ordre de 5 $\mu\text{g/l}$.

Finalement, l'analyse quantitative de l'indium présente une meilleure précision dans HCl 1 M.

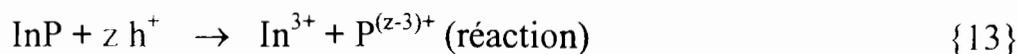
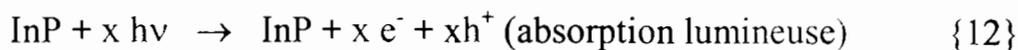
La Polarographie Impulsionnelle Différentielle est une méthode d'analyse très performante car nous avons pu détecter une teneur d'indium inférieure à une dizaine de parties par billions (ppb).

IV.4. Nombre de charges

La détermination de la concentration de In^{3+} et la mesure de la quantité de charge ont permis d'aboutir au calcul du nombre de charges intervenant dans la photodissolution de InP-n. (Tableau I.1).

Le processus, mettant en jeu les trous de la bande de valence, entraîne la dissolution du cation et la variation de degré d'oxydation de l'anion. D'après le diagramme tension-pH de l'indium (**Annexe I.H**), le pH des électrolytes utilisés (pH 0-1) indique que l'indium, In s'oxyde en In^{3+} . Ceci est en accord avec Menezes et coll.⁴⁴.

On pourrait donc proposer le schéma réactionnel suivant:



x étant le facteur du flux lumineux et z le nombre de moles de trous.

Compte tenu du nombre de charges qui varie de 5 à 8, le mécanisme réactionnel pourrait se traduire par :



⁴⁴ S. Menezes, B. Miller, K. J. Backmann - *J. Vac. Sci. Technol. B* 1 48 (1983)

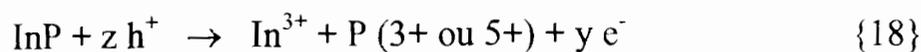
La bande de valence engagerait alors 5 à 8 moles de trous lorsque l'électrode de InP-n, plongée dans H₂SO₄ 0,5 M ou dans HCl 1 M est éclairée par une lumière de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm.

Lors de la photo-oxydation de InP-n, le mécanisme est partiellement photoassisté. En effet, en raison du caractère injectant du phosphore, une forte contribution de la bande de conduction peut être envisagée. Une ou plusieurs étapes d'injection d'électrons pourraient avoir lieu.

Les degrés d'oxydation +2 et +4 du phosphore n'existant quasiment pas ou étant très instables, nous avons trouvé impossibles les réactions photo-électrochimiques {14} et {16}. Les nombres de charges correspondants seraient l'effet de phénomènes parasites intervenus soit dans le semiconducteur soit au niveau des électrolytes utilisés.

Du fait donc de la stabilité du phosphore à +3 et à +5, les mécanismes réactionnels pouvant être retenus sont:

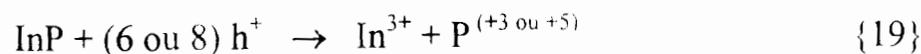
Réaction globale:



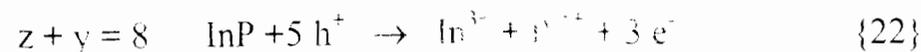
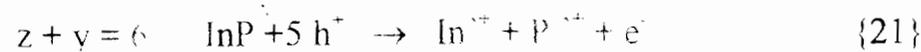
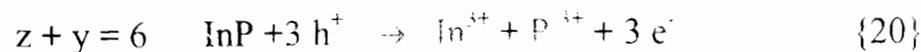
$$z + y = 6 \text{ si degré d'oxydation de P} = +3$$

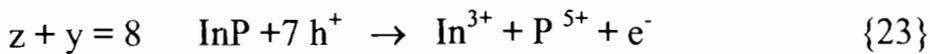
$$z + y = 8 \text{ si degré d'oxydation de P} = +5$$

Mécanisme 1: intervention unique de la bande de valence



Mécanisme 2: intervention des deux bandes: une ou plusieurs étapes d'injection d'électrons





L'effet d'injection ne peut qu'être indirect du fait de l'impossibilité de substituer à la réaction de dissolution une oxydation d'espèce électroactive intentionnellement introduite en solution.

L'interprétation de l'effet d'injection réside dans l'amplitude du niveau d'injection observé pendant la photodissolution de InP-n.

Les deux mécanismes réactionnels les plus probables proposés présentent une différence au niveau du nombre de charges globalement impliqués. Celle-ci est conditionnée par les degrés d'oxydation du phosphore (+3 à l'état fondamental et +5 à l'état excité).

Pour chaque mécanisme, nous avons supposé sur une ou plusieurs étapes un transfert engendré uniquement par injection d'électrons en bande de conduction tandis que les autres consommaient uniquement des phototrons.

Il a été montré que pour des matériaux de structures très proches (GaAs de type n) les niveaux d'injection sont différents⁴¹. Cela indiquerait que, cette injection est un phénomène spécifique de l'interface semiconducteur/électrolyte.

La première étape du processus correspond toujours à la capture d'un porteur minoritaire. Les étapes suivantes peuvent donner lieu à deux mécanismes cinétiquement concurrentiels: capture d'un porteur minoritaire ou injection d'un porteur majoritaire conduisant à une augmentation plus ou moins importante, selon le nombre d'étapes d'injection, du photocourant expérimental.

La croissance d'un film d'oxyde en surface suivie par sa dissolution est un processus cinétique complexe qui peut conduire à des effets fort différents selon les matériaux.

Le courant d'injection d'électrons ne peut être expliqué que par la présence d'un ou plusieurs états électroniques à la surface du semiconducteur. Le processus d'injection d'électrons doit être décrit comme une émission spontanée d'un électron présent sur cet état vers la bande de conduction. Ce saut ne peut être thermiquement activé que s'il existe un état proche de la bande de conduction soit un état résonnant avec la bande de conduction. Les phénomènes d'injection ne peuvent être spontanés. Ils nécessitent toujours la présence d'une étape d'excitation pourvoyeuse d'espèces minoritaires (h^+) qui déclenche le phénomène d'oxydation. La situation de non équilibre à l'interface, lorsqu'il

existe un enrichissement en trous, conduit à la déstabilisation de l'édifice chimique superficiel:

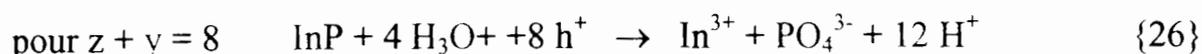
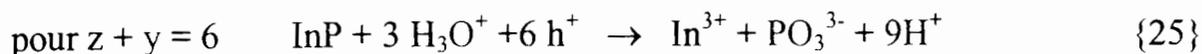


L'injection des électrons va prendre naissance dans ces zones déstabilisées, voire transformées après intervention d'un agent nucléophile en solution. Plusieurs processus peuvent alors avoir lieu selon la réactivité spécifique des atomes de surface fragilisés et des espèces en solution.

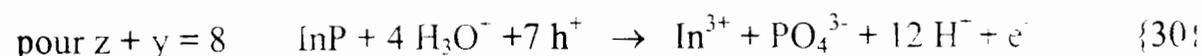
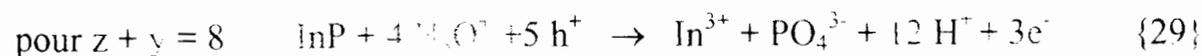
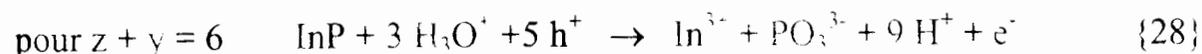
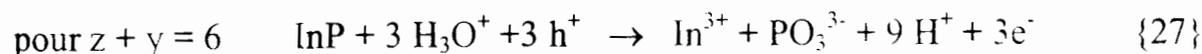
Il existe une corrélation entre l'effet d'injection et la nature de l'anion présent dans le composé. Les composés phosphorés semblent présenter un caractère fortement injectant. Les intermédiaires responsables sont alors fortement liés à la chimie du phosphore. Les espèces phosphorées auront des niveaux énergétiques proches de la bande de conduction ou résonnants avec la surface du semiconducteur⁴⁵.

En supposant que toutes les espèces présentes sont en solution et en tenant compte du fait que les électrolytes utilisés sont aqueux, on peut proposer le schéma réactionnel:

Mécanisme 1



Mécanisme 2



L'ion PO_3^{3-} provient de l'acide phosphoreux H_3PO_3 dans lequel l'atome de phosphore se présente sous forme de phosphine (degré d'oxydation de

⁴⁵ W. E. Spicer, N. Newman, T. Kundzewick, W. G. Petro, M. D. Williams, C. E. Mc Cants - *J. Vac. Sci. Technol.* **B3** (1985) 1178

P = + 3). H_3PO_3 ne présente pratiquement que deux acidités notables, faibles: $\text{pK}_1 = 1,5 - 1,8$ et $\text{pK}_2 = 6,2 - 6,6$ ⁴⁶. La force de la troisième acidité est extrêmement faible et le pK_3 inconnu⁴⁶: l'ion phosphite PO_3^{3-} est donc fortement basique.

L'ion PO_4^{3-} provient de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 dans lequel l'atome de phosphore se présente sous forme de phosphate (degré d'oxydation de P = + 5). Cet acide présente trois acidités $\text{pK}_1 = 2,1$; $\text{pK}_2 = 7,2$; $\text{pK}_3 = 12$, ce qui signifie que PO_4^{3-} est assez basique (plus que l'ammoniaque par exemple.).

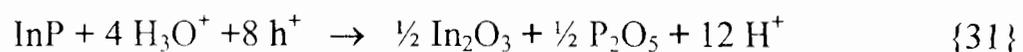
Seuls les phosphites et phosphates alcalins sont solubles; les autres sont moins solubles en milieu acide⁴⁶. Il en résulte la formation d'un film de phosphite ou de phosphate d'indium et/ou d'oxyde à la surface du semiconducteur en milieu acide sulfurique. A noter qu'en milieu chlorure on peut avoir formation de complexes avec In^{3+} ce qui évite ces phénomènes de précipitation. La présence d'un film bleu d'oxyde en surface laisse donc suggérer l'intervention d'une ou de plusieurs étapes de formation d'oxydes avant la dissolution plus ou moins complète de ceux-ci.

La vitesse du processus et la réaction globale dépendront de la concentration en porteurs à la surface et des conditions de transfert imposées par l'électrolyte: pH, solubilité des produits formés.

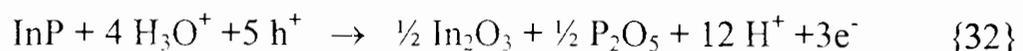
En tenant compte du diagramme potentiel-pH de l'indium, il se formerait l'oxyde d'indium (In_2O_3). Ce qui laisserait supposer une évolution locale du pH (jusqu'à pH 5) du milieu réactionnel notamment avec l'acide sulfurique 0,5 M qui paraît probable compte tenu de la basicité des espèces phosphate ou phosphite. Il est à noter, voir plus haut, que le phosphate d'indium peu soluble peut aussi se déposer.

On pourrait envisager le processus suivant:

Mécanisme 1



Mécanisme 2



⁴⁶ G. Charlot - *l'analyse qualitative et les réactions en solution*. Ed. Masson (1957)

IV.4 Epaisseur enlevée de InP-n

Les valeurs de l'épaisseur enlevée varient entre 2,11 et 3,5 μ . Elles sont assez satisfaisantes compte tenu de l'épaisseur du semiconducteur (environ 400 μ). Le processus de photodissolution engagé sur cette électrode semiconductrice n'engendrerait pas la dégradation précoce de la surface du matériau étudié.

CONCLUSION

La mesure de capacité a permis de contrôler la constance ou les fluctuations du dopage au sein du semiconducteur InP.

Dans notre cas, le dopage est homogène en raison de la constance du potentiel de bandes plates. Cette grandeur importante pour tout semiconducteur nous a permis d'obtenir le nombre de porteurs majoritaires et la largeur de la zone de charge d'espace puis de comprendre que le photocourant s'annulant à V_{bp} , il n'y a pas d'interaction entre l'électrolyte et le matériau et donc pas de (photo)corrosion spontanée.

Cette méthode de V_{bp} présente des limites en ce sens qu'il est impossible de dépasser un certain seuil de la largeur de la zone de charge d'espace W_{max} . Le seul moyen de le franchir est de dissoudre le matériau et de contrôler par un processus électrochimique.

L'éclairement de l'interface semiconducteur/électrolyte par une lumière d'énergie suffisante pour créer des paires électron-trou, a permis de dissoudre l'élément à caractère métallique dans le semiconducteur étudié (InP-n). La quantité de charges a été déterminée.

Les échantillons réalisés par photoélectrolyse ont été dosés au moyen de la polarographie impulsionnelle différentielle par la méthode de redissolution anodique.

Les résultats des mesures ont montré que le dosage de l'indium dans H_2SO_4 0,5 M met en œuvre un système lent et irréversible alors qu'avec HCl 1 M le système est rapide et réversible. Par ailleurs, dans l'acide chlorhydrique, il s'est formé préférentiellement In^{3+} , alors qu'en milieu sulfurique, il y a eu, postérieurement au processus de photodissolution, la formation d'un oxyde d'indium (In_2O_3) due à une variation locale de pH et/ou précipitation à la surface du phosphate (ou du phosphite) d'indium.

Les courants de pic d'indium sont faibles dans l'acide sulfurique. Par contre, avec l'acide chlorhydrique, le pic apparaît à environ -570 mV, et son courant est élevé. Ce pic est 100 mV plus négatif dans HCl 1 M qu'en milieu H_2SO_4 0,5 M. Les valeurs élevées de courants de pic sont un atout important pour la détermination des teneurs d'éléments à l'état de trace. En effet, la dilution effectuée 501 fois à partir d'une électrolyse dans HCl 1 M a permis de détecter 5 ppb d'indium. Le dosage polarographique dans cet électrolyte est

d'autant plus aisé que le second pic apparaît avec un écart de potentiel suffisamment grand par rapport à celui de l'élément dosé.

La valeur du nombre de charges z dans chacun des électrolytes a été déterminée tout comme l'épaisseur dissoute du matériau.

En raison des principaux degrés d'oxydation du phosphore, le nombre de charges lors de la photodissolution est égal soit à 6 soit à 8.

Nous avons aussi remarqué l'intervention de l'effet d'injection des électrons dans la bande de conduction du fait du pouvoir injectant des dérivés du phosphore engendrés lors de cette photodissolution. Ce nombre de charges est proche de 6 dans le cas du milieu chlorhydrique alors qu'il est voisin de 8 en milieu sulfurique. Il y a donc un effet de la nature de l'anion sur ce nombre de charges plutôt qu'un effet de l'intensité de la lumière. Dans ces conditions nous n'avons pas fait varier ce dernier facteur.

L'existence des phénomènes d'injection démontre la présence d'états électroniques en surface capables d'injecter des porteurs majoritaires. Ceci est aisément détectable dans les jonctions semiconducteur/électrolyte contrairement aux autres types d'interfaces.

Il est possible de moduler les effets d'injection en traitant l'environnement chimique du matériau. Ceci démontre que les états injectants n'ont pas une structure prédéterminée par la nature du matériau mais doivent plutôt être considérés comme le résultat d'une construction complexe entre les défauts de surface du matériau et les espèces constituant l'environnement chimique qui participe aux mécanismes réactionnels.

Enfin la combinaison coulométrie-dosage nous a montré que la polarographie impulsionnelle différentielle est adaptée pour les dosages d'éléments à l'état de trace. Elle conviendrait donc bien pour la détection des métaux lourds dans les eaux destinées à la consommation humaine et serait un puissant moyen de contrôle de la qualité des eaux résiduaires et des rejets industriels. Cette méthode polarographique très perfectionnée permettrait alors une meilleure maîtrise de l'environnement qui, avec le développement des industries et des villes, est de plus en plus pollué.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. Trémillon - *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2: Réactions et méthodes électrochimiques*. Edition Masson (1993)
- [2] E.M. Khoumri - *Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg* (1993)
- [3] S. Preusser, M. Herlem, A. Etcheberry & J. Jaume - *Electrochimica Acta* **37-2** (1992) 289-295
- [4] R. Legros. - *Physiques des semiconducteurs: Technologie-Diodes*. Editions Eyrolles, Paris (1974)
- [5] D. Guyomard - *Journal de chimie physique*, **83-6** (1986) 355-388
- [6] W. P. Gomes - *L'interface semiconducteur/électrolyte*. Ecole d'Hiver Aussois 9-15 Décembre 1984
- [7] J.O'M. Bockris and S.U.M. Khan - *Surface Electrochemistry. A molecular level Approach*. Plenum Press, New York (1993)
- [8] R.A. Marcus - *J.Chem.Phys.* **24** (1956) 966; **43** (1965) 679
- [9] R.R. Dogonadze, A.M. Kuznetzvov, A.A.Chernenko - *Russ.Chem.Rev.* **34** (1965) 759
- [10] S. C. Christov - *Ber.Buns.Ges.* **79** (1975) 357
- [11] H.Gerischer - *Z.Phys.Chem. (Frankfurt)* **26** (1960) 233; **27** (1961) 40
- [12] H. Gerischer - *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors; Fundamentals and developments. Proc. NATO advanced. M. Schiavello*. Ed.Reidel.Publ. Italy (1985)
- [13] A.Etcheberry - *Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université de Paris VII* (1985)
- [14] M.A. Butler, D.S. Ginley - *J. Mat. Sci.* **15** (1980) 1; *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 5273; *Chem. Phys. Lett.* **47** (1977) 318
- [15] H.Gerischer - *Z.Phys.Chem.N.F.* **25** (1960) 223
- [16] H.Gerischer - dans " *Physical chemistry* " (*An Advanced Treatise*) **Vol.IX A**, H.Eyring (Ed.), Academic Press, New York (1970) p.463
Ad. in Electrochem. and Electrochem. eng., Vol.1, Interscience, P. Delahay, C.W. Tobias (Ed.) (1961) 139
- [17] A.Henglein, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **78** (1974) 1081
- [18] H.Gerischer - *Electrochimica Acta*, **35**, n°11/12 (1990) 1677
- [19] R. H. Kingston et S. F. Neustadter - *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 718
- [20] D. R. Frankl - *Electrical Properties of Semiconductors Surfaces*. Vol. 7 Pergamon Press (1967)
- [21] W.P. Gomes, F. Cardon - *Prog.Surf.Sci.* **12** (1982) 155
- [22] J. Gobrecht, H.Gerischer, H. Tributsch - *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **82** (1978) 1331
- [23] A. J. Bard, A. D. Bocarsly, F. R. F. Fan, E.G. Walton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3671

- [24] J.I. Pankove - *Optical processes in semiconductors. Oxidized metal electrodes*. Plenum Press, New York (1980)
- [25] A Etcheberry, M. Etman, F. Foutouhi, J. Gautron, J. L. Sculfort, Ph. Lemasson - *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 8867
- [26] J. J. Kelly, R. Memming - *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 730
- [27] W. J. Albery, P. N. Bartlett, A. Hamnet, M. P. Dave-Edwards - *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1792; **130** (1983) 1698
- [28] H. Cachet - *L'interface semiconducteur/électrolyte. Ecole d'Hiver Aussois* 9-15 Décembre 1984
- [29] J. Guibaly, K. Colbow, B. L. Funt - *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 3480 et 5247
J. Guibaly, K. Colbow - *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 1737; **54** (1983) 6488
- [30] H. S. Jarett - *J. Appl. Phys.* **52** (1981) 4680
- [31] J. J. Kelly, R. Memming - *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 235-241
- [32] J. Heyrovsky - *Chem. Listy*, **16**(1922) 256
- [33] R. Pointeau et J. Bonastre- *-Eléments de polarographie: Théorie, technique expérimentale, applications analytiques*. Ed. Masson, Paris (1970)
- [34] A. J. Bard et L. R. Faulkner - *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*. Editions Masson, Paris (1983)
- [35] G. C Barker and A. W. Gardner- *Z. Anal. Chem.*, **173** (1960) 79
- [36] J. L. Morris, Jr, L. R. Faulkner - *Anal. Chem.* **49** (1977) 489
- [37] T. Moreau - *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI*. (1986)
- [38] A. S. Feiner, A. J. Mc Evoy et P. P. Infelta, *Surf.Sci.* **190** (1987) 411
- [39] P. Allongue et H. Cachet - *Surf. Sci.*, **168** (1986) 356
- [40] D. Lincot - *Thèse de Doctorat d'état de l'Université de Paris VI* (1986).
- [41] J. Jaume, C. Debiemme-Chouvy, J. Vigneron, M. Herlem, E. M. Khoumri, J. L. Sculfort, D. Le Roy et A Etcheberry - *J. Phys. III France* **4** (1994) 273-291
- [42] *Encyclopedia of Electrochemistry of elements*, Vol. **6**, A. J. Bard Editor (1976)
- [43] C. Peker - *Polarographie à impulsions, Thèse de l'Université de Paris VI* (1964)
- [44] S. Menezes. B. Miller, K. J. Backmann - *J. Vac. Sci. Technol.* B1 **48** (1983)
- [45] W. E. Spicer, N. Newman, T. Kundelewick, W. G. Petro, M. D. Williams. C. E. Mc Cants - *J. Vac. Sci. Technol.* **B3** (1985) 1178
- [46] G. Charlot - *L'analyse qualitative et les réactions en solution*. Ed Masson Paris (1957)

CHAPITRE II

POLYMERISATION DE L'ETHYLENEDIAMINE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE.

PLAN DU CHAPITRE II

POLYMERISATION DE L'ETHYLENEDIAMINE PAR VOIE ELECTROCHIMIE

INTRODUCTION

I. GENERALITES

- I.1. Etudes entreprises dans l'éthylènediamine et ses dérivés
- I.2. Electrode transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor
 - I.2.1. Electrochromisme
 - I.2.2. Avantages des systèmes électrochromes
 - I.2.3. Caractéristiques des systèmes électrochromes
 - I.2.3.1. Capacité d'écriture-effacement
 - I.2.3.2. Temps de réponse du système
 - I.2.3.3. Cyclabilité
 - I.2.3.4. Apparence du matériau électrochrome
 - I.2.4. Classification du matériau électrochrome
 - I.2.4.1. Electrochrome de type 1
 - I.2.4.2. Electrochrome de type 2
 - I.2.4.3. Electrochrome de type 3
- I.3. Voltampérométrie cyclique
- I.4. Notions sur la microbalance à quartz
 - I.4.1. Présentation
 - I.4.2. Principe de fonctionnement
 - I.4.3. Couplage microbalance à quartz - électrochimie
- I.5. Notions sur la spectroscopie de photoélectrons X
 - I.5.1. Aspects généraux
 - I.5.2. Principe

II. PARTIE EXPERIMENTALE

- II.1. Voltampérométrie cyclique
 - II.1.1. Appareillage
 - II.1.2. Cellule électrochimique
- II.2. Microbalance à quartz
- II.3. Instrumentation de la spectroscopie XPS

III. RESULTATS

III.1. Oxydation de l'EDA

III.1.1. Oxydation en milieu anhydre

III.1.2. Oxydation en milieu acide

III.1.3. Oxydation en milieu aqueux

III.1.4. Courbes intensité-potentiel

III.2. Etude à la microbalance à quartz

III.2.1. Etalonnage

III.2.2. Courbes gravimétriques

III.2.2.1. Dans l'EDA

III.2.2.2. Dans la Diéthylènetriamine

III.3. Résistance de la couche de passivation à l'immersion

III.3.1. Dans l'EDA

III.3.2. Dans l'eau

III.3.3. Dans le carbonate de propylène

IV. INTERPRETATION

IV.1. Passivation anodique de Pt dans l'EDA

IV.2. Passivation anodique de Pt dans d'autres amines

IV.2.1. Critères de passivation

IV.2.2. Effet de substitution

IV.3. Mécanismes probables de polymérisation

IV.4. Oxydation de l'EDA

IV.5. Nature du polymère

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

La présence de fonctions amines dans l'éthylènediamine (EDA) est une condition favorable de formation de polymères qui, jusqu'à présent, sont obtenus uniquement par voie chimique. Ce solvant qui ressemble beaucoup à l'ammoniac liquide, faible acidité, très grande basicité, même valeur de la constante diélectrique à température ordinaire ($\epsilon=15$), qui solvate l'électron, a été peu étudié pur tant du point de chimie qu'électrochimique à cause, vraisemblablement, de sa causticité. C'est ainsi que l'étude de son oxydation électrochimique, pourtant facile à réaliser, n'avait jamais été effectuée et il n'avait donc jamais été mentionné qu'elle conduisait à un polymère, comme nous le verrons plus loin. Dans l'équipe d'électrochimie du laboratoire l'intérêt pour ce solvant est venu de ses qualités d'électrolyte lorsque des sels y sont dissous : forte solubilité des sels alcalins et grande conductivité comme pour l'ammoniac liquide. L'observation de la formation d'un polymère a suscité un grand intérêt et nous avons immédiatement contribué à l'élucidation de son mécanisme de formation ainsi qu'à l'étude de ses applications, applications, qui comme nous le verrons peuvent intéresser le laboratoire de chimie physique.

Un tel phénomène est toujours intéressant et plein de potentialités, il suffit, pour s'en assurer, de regarder dans la littérature toutes les applications des polymères : les électrodes modifiées mettant en œuvre des matériaux semiconducteurs bien sûr (mais aussi d'autres matériaux), les capteurs, les électrochromes, les électrolytes polymères, la protection des métaux, les possibilités d'adhésion des plastiques sur métaux après dépôt de certains polymères, etc.

Dans ce chapitre, les notions générales sur l'éthylènediamine, l'électrode transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor, la microbalance à quartz et sur la spectroscopie à photoélectrons X seront présentées dans un premier temps. Nous exposerons dans une deuxième partie, les dispositifs expérimentaux des méthodes utilisées, les résultats et leur interprétation. Nous concluons par les intérêts de la passivation et les perspectives.

I. GENERALITES

I.1. Etudes entreprises dans l'éthylènediamine et ses dérivés

L'éthylènediamine (EDA) est un solvant dans lequel les électrons solvatés existent¹. Il est peu étudié en raison de son point de fusion élevé (+8,5°C), de sa nature fortement basique et de ses vapeurs à caractère irritant. Cependant, il possède comme l'ammoniac une constante diélectrique élevée à température ambiante ($\epsilon \cong 15$) qui assure une bonne solvataion à la fois des anions et des cations². Cet argument nous a incité à l'étudier du point de vue électrochimique.

Ce solvant assure des conductivités ioniques remarquables qui sont comparables aux meilleures conductivités obtenues à ce jour dans les électrolytes non-aqueux comme ceux à base de Diméthylformamide (DMF) ou d'Acétonitrile (AC). Quant aux solubilités, il est possible d'atteindre des concentrations en sel de l'ordre de 7-8M, voire plus. Les maxima de conductivités que nous avons déterminés se situent entre 1M et 4M, c'est-à-dire en dessous de la saturation, le sel ne précipitera pas dans l'électrolyte à basse température comme c'est le cas de certains électrolytes où le maximum de conductivité et de solubilité se confondent tous deux à 1,5M environ. Cela oblige à diminuer la concentration en sel et par voie de conséquence la conductivité (exemple de Net_4BF_4 dans PC) sous peine de précipitation à basse température.

La partie la plus originale mise en évidence ici est l'oxydation anodique de l'EDA qui conduit à la formation d'une couche à la surface de l'électrode ; ce phénomène n'a jamais été mis en évidence jusqu'à présent. De nombreux composés possédant au moins deux groupements amine comme l'EDA, la diéthylènetriamine, la triéthylènetétramine³ et le 5-aminoindole⁴ sont connus pour interagir fortement avec les atomes de surface de beaucoup de matériaux et sont utilisés en milieu aqueux acide comme inhibiteurs de corrosion (réaction par adsorption). Néanmoins, il semble qu'actuellement, l'oxydation de l'éthylènediamine pure n'ait pas été étudiée sous son aspect électrochimique interfacial sur une électrode de platine poli. Récemment, l'oxydation anodique de l'acide éthylènediaminetétraacétique⁵, qui contient la structure de l'EDA, a

¹ G. Herlem, C. Goux, B. Fahys, F. Dominati, A.-M. Gonçalves, C. Mathieu.

E. Sutter, A. Trokourey, M. Pennau - *J. Electroanal. Chem.*, **435** (1997) 259-265

² G. Charlot, B. Trémillon - *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus* Ed. Gauthiers - Villars, Paris (1963)

³ H. Fisher, U. Werk - *Korrosion* (1972) 445

⁴ G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales - *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1971-1980

⁵ S. N. R. Pakalapati, B. N. Popov, R. E. White - *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1636-1643

été étudiée sur une électrode de Pt poli en milieu aqueux alcalin. Le mécanisme suggère la formation possible de l'EDA qui serait ensuite oxydée. Nous nous sommes naturellement attachés à rechercher d'autres diamines afin de déterminer l'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur leur oxydation électrochimique.

Les intermédiaires de l'oxydation du solvant sur une électrode, comme la couche de passivation formée sur les électrodes, sont importants pour la recherche fondamentale en électrochimie, telle que la protection des matériaux contre la corrosion.

I.2. Electrode transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor

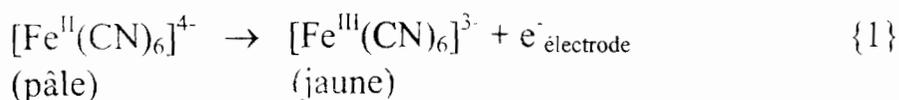
Cette électrode fait partie des dispositifs électrochromes. Ceux-ci présentent un changement de couleur induit par un changement de nombre d'oxydation d'un composé fortement adsorbé, constitué d'entités de volume élevé conduisant à des transferts rapides de charges.

Le matériau de notre étude est l'oxyde d'étain dopé au fluor: FTO pour "Fluoride Tin Oxide", déposé sur du verre. Le F.T.O est un semiconducteur dégénéré car très dopé, considéré comme très stable chimiquement et électrochimiquement.

I.2.1. Electrochromisme

Une espèce électroactive présente souvent de nouvelles bandes d'absorption optique c'est-à-dire présente une nouvelle couleur lors d'un transfert d'électron ou d'une réaction rédox où elle gagne ou perd des électrons. Une telle coloration a été appelée pour la première fois électrochromisme en 1961⁶.

La plupart des espèces simples présentent ce phénomène. Par exemple, l'ion ferrocyanure en solution aqueuse a une coloration jaune très pâle mais lors d'une oxydation, une coloration jaune brillante se forme autour de l'électrode et diffuse dans la solution.



Le changement de couleur est directement attribuable à l'oxydation du fer (II) en fer (III) dans le complexe. De même, des systèmes organiques tels que les violagènes peuvent devenir extrêmement colorés après réduction⁷. Cette coloration est due au transfert de charge intramoléculaire dans le produit formé.

⁶ S. K. Deb - *Appl. Optics Supp.* 3 (1969) 192

⁷ K. Hyodo - *Electrochimica Acta*, 39 n° 2 (1994) 265-272

Généralement, les espèces électrochromes peuvent être liquides (par exemple le système ferrocyanure/ferricyanure précédemment cité), totalement solides, sous forme de film (WO_3) ou liquide-solide suivant la réduction/oxydation du matériau.

Les espèces qui deviennent colorées durant une réaction rédox sont dites électrochromes.

1.2.2. Avantages des systèmes électrochromes

Bien que les systèmes électrochromes soient en compétition avec les systèmes à tube cathodique et les systèmes à cristaux liquides, du point de vue de la viabilité commerciale, ils possèdent quelques avantages:

- * Les systèmes électrochromes consomment peu d'électricité pour la production d'images qui, une fois formées, persistent sans maintenir de courant: C'est l'effet mémoire⁸.

- * En principe, il n'y a pas de limite de taille pour un système électrochrome: on peut utiliser une très grande électrode ou un grand nombre de petites électrodes.

- * On peut facilement faire varier l'intensité de la coloration en faisant passer plus ou moins de charges dans des zones spécifiées. Il y a cependant des problèmes avec la distribution du courant qui n'est pas uniforme sur toute la surface de l'électrode.

- * Les systèmes électrochromes peuvent être plats ou courbés pour offrir un large angle de vision.

- * On peut obtenir des systèmes polyélectrochromes si les composants actifs présentent différentes colorations à plusieurs potentiels⁹. D'une autre manière, on peut utiliser des pixels contenant des espèces électroactives différentes.

Cependant, la plupart des systèmes électrochromes contiennent un électrolyte liquide qui entraîne des problèmes de construction et de stockage; Des systèmes sans électrolyte présentent dans ce cas un grand intérêt.

1.2.3. Caractéristiques propres aux systèmes électrochromes

1.2.3.1. Capacité d'écriture-effacement

Il s'agit du pourcentage de la coloration formée qui peut être électro-effacée. Pour obtenir un système performant, il faut que cette capacité soit très proche de 100%. Les espèces électrochromes qui restent en solution à

⁸ A. Donnadiou - *Materials Science and Engineering*. **B 3** (1989) 185-195

⁹ F. G. Baucke - *Materials Science and Engineering*. **B 10** (1991) 285-292

la fois à l'état coloré et non coloré, tel que le méthyle viologène, diffusent de l'électrode vers la solution après électrocoloration¹⁰. La décoloration correspondant à l'état d'effacement du système électrochrome nécessite la diffusion de toutes les espèces colorées vers l'électrode. S'agissant d'un processus relativement lent, la capacité d'écriture-effacement est donc faible pour tous les systèmes en solution dans une échelle de temps pratique. Une manière d'obtenir une haute capacité est de modifier une électrode, c'est-à-dire de placer chimiquement l'espèce électrochrome à surface de l'électrode (on crée des liaisons avec la structure de l'oxyde constituant la surface de l'électrode optiquement transparente) ou d'utiliser une espèce électrochrome solide fixée en permanence à l'électrode.

1.2.3.2. Temps de réponse du système

Le temps nécessaire pour qu'un système électrochrome prenne son état coloré (et vice versa) est appelé le temps de réponse. Pour la plupart des systèmes, le temps de réponse est de l'ordre de quelques secondes. Ce temps est dû généralement à la nécessité des espèces de diffuser vers l'électrode pour les systèmes en solution ou pour les espèces chargées de diffuser à travers le film déposé sur l'électrode. L'utilisation de semiconducteurs tels que FTO ou ITO pour "Indium Tin Oxyde" (Oxyde d'étain dopé à l'indium) dans la fabrication d'électrodes transparentes conductrices a réduit ce temps de réponse mais il est toujours limité par la faible conductivité du semiconducteur.

1.2.3.3. Cyclabilité

Lorsqu'un système électrochrome est sans arrêt cyclé entre ses états coloré et non coloré, des problèmes peuvent apparaître du fait de changements physiques dans les phases solides ou des réactions chimiques parasites. La cyclabilité mesure la stabilité. Elle est donnée par le nombre de cycles possible avant l'apparition d'un problème dans le système. Le but principal lors de la fabrication d'un système électrochrome est d'obtenir la plus grande cyclabilité possible: on cherche souvent une cyclabilité minimale égale à 10^5 cycles. La cyclabilité diminue généralement lorsque le système fait intervenir d'importants changements dans sa composition, c'est par exemple le cas lorsque la quantité de charge retirée ou injectée est importante¹¹.

¹⁰ B. W. Faughnan, R. S. Crandall - *Display Devices*, Ed. J. L. Pankove (Springer, Berlin) (1980) p. 18

¹¹ M.A. Habib, S. P. Maheswari - *J. of Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 44-50

1.2.3.4. Apparence du matériau électrochrome

Dans un système électrochrome, l'apparence du matériau électrochrome est un facteur important: la coloration formée doit être la plus uniforme possible. L'apparition de taches est principalement due à l'inhomogénéité du matériau électrochrome mais elles peuvent être éliminées en améliorant les méthodes de déposition de l'espèce électroactive. Une autre cause plus difficile à contrôler est la variation de la densité de courant à la surface de l'électrode entraînant une coloration plus intense aux bords de l'électrode. Dans ce cas, il faut augmenter la conductivité de l'électrolyte support.

En outre, la couleur et le contraste du système doivent être pris en compte.

1.2.4. Classification des matériaux électrochromes

La cinétique intervenant lors d'un changement de couleur dans un système électrochrome est principalement gouvernée par le type d'électrochrome utilisé dans le système.

La classification est établie suivant trois catégories: le cas le plus simple est le type 1 qui englobe les espèces restant en permanence en solution. Les espèces électrochromes du type 2 sont initialement présentes en solution mais le produit coloré après la réaction de transfert d'électrons est solide. Les matériaux du type 3 sont toujours solides et fixés à l'électrode sous forme de films minces¹².

1.2.4.1. Electrochrome de type 1

Pour ce type d'électrochrome, le transfert d'électrons a lieu à l'interface solide-liquide: les espèces électroactives en solution rencontrent l'électrode solide, le transfert d'électron a lieu puis les produits formés diffusent de l'électrode vers la solution¹³. Le processus limitant la vitesse de la réaction est évidemment la diffusion des espèces vers l'électrode (le courant observé suit la loi de Cottrell $i \propto t^{-1/2}$).

1.2.4.2. Electrochrome de type 2

Les espèces électrochromes de type 2 sont initialement solubles et sans couleur. Après transfert électronique à l'électrode, ils forment un film solide, coloré à la surface de l'électrode. La réaction est un processus en deux étapes

¹² J. Livage - *Solid State Ionics*, **50** (1992) 307-313

¹³ M.S. Khan, K. A. Khan, W. Estrada, C. G. Granqvist.-. *J. Appl. Phys.* **69** n°5 (1991) 3231-3234

parfois concertées faisant intervenir une réaction de transfert d'électrons puis une précipitation ou une adsorption à la surface de l'électrode. Le dépôt ainsi formé est initialement amorphe mais devient rapidement cristallin après sa formation¹⁴. La morphologie, la solubilité et la couleur du sel déposé dépendent du contre-ion en solution. La loi de Cottrell est parfaitement suivie pour des temps courts (l'espèce soluble diffuse vers l'électrode). Cependant pour des temps longs, la cinétique devient plus compliquée.

1.2.4.3. Electrochrome de type 3

Les électrochromes les plus communément utilisés pour les systèmes électrochromes sont des films minces insolubles et font partie du type 3. La couleur générée électrochimiquement est la conséquence d'un transfert de charges entre les centres métalliques dans le réseau du solide. La cinétique de la réaction est limitée par le transport des entités chargées à travers le solide électrochrome¹⁵. Deux processus de diffusion différents peuvent en fait intervenir à l'intérieur du solide: à la fois la diffusion des ions via l'interface électrolyte-film solide et la diffusion des électrons à partir de l'interface électrode-électrochrome.

I.3. Voltampérométrie cyclique

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une "réponse" (le courant) du système étudié à la sollicitation (perturbation ou "contrainte") responsable de la production de réaction (s) électrochimique (s), en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel de l'électrode V (balayage de potentiel). Le voltampérogramme obtenu est l'enregistrement de la réponse i du système en fonction du potentiel V qui lui a été imposé.

Pour imposer à l'électrode indicatrice E.I. un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes du montage sont connectées. Cet appareil fournit automatiquement la tension V nécessaire entre l'électrode indicatrice (ou électrode de travail E.T.) et la contre-électrode C.E. pour que la tension entre E.I. et l'électrode de référence E.R. ($V_{E.I.} - V_{E.R.}$) soit maintenue à une valeur de consigne indiquée par l'appareil. L'application d'une tension variable dans le temps entre l'électrode de travail et l'électrode de référence se traduit par le passage d'un courant i entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Pour tracer le voltampérogramme, il faut effectuer un balayage de potentiel et

¹⁴ Z. M. Jarzebski, J. P. Marton - *J. Electrochem. Soc.*, 123 n° 7 (1976) 199 C-205 C

¹⁵ M. Mastragostino, C. Arbizzani, P. Ferloni, A. Marinangeli - *Solid State Ionics*, 53 (1992) 471-478

modifiant progressivement la valeur de $V_{E,I} - V_{E,R}$ contrôlée par le potentiostat au moyen d'un pilote. La vitesse de balayage $v(t)$ est choisie comme une fonction linéaire du temps à partir d'une tension de départ V_d telle que:

$$V = V_d + v(t).t \quad (\text{II.1})$$

Lorsque la tension finale est atteinte, un balayage retour ramène la tension V à sa valeur de départ (voltampérométrie cyclique).

La forme des courbes obtenues reflète, en fonction des espèces oxydoréductibles présentes, le déroulement des réactions électrochimiques susceptibles de se produire dans le domaine de tension exploré permettant ainsi d'obtenir des renseignements sur le domaine de stabilité rédox. La variation du courant au balayage retour est différente de celle du balayage aller, du fait des flux de diffusion qui sont tributaires du temps écoulé depuis le début de l'opération (régime non stationnaire). La réaction électrochimique produite pendant le balayage aller a modifié la composition de la couche de diffusion (Red transformé en Ox si $v(t) > 0$, par exemple). Le balayage retour immédiat va modifier de nouveau cette composition en sens contraire par production d'espèces réduites (réaction inverse) Ox transformé en Red avec $v(t) < 0$. Cela se traduit par un pic anodique au balayage aller $v(t) > 0$ et un pic cathodique au balayage retour ($v(t) < 0$).

L'intérêt principal de la voltampérométrie cyclique est donc de permettre en partant d'une substance électroactive (seulement), une analyse des processus électrochimiques (oxydation et réduction) affectant cette substance en tirant des conclusions notamment quant à la réversibilité des réactions mises en oeuvre et à la rapidité des systèmes mis en jeu.

Le domaine de tension dans lequel le composé étudié ne subit aucune réaction électrochimique irréversible est appelé domaine d'électroactivité. Il est déterminé à partir des courbes $i(V)$ obtenues par voltampérométrie cyclique. La méthode la plus rapide pour déterminer ce domaine consiste en une lecture directe de l'ordonnée des pics recherchés. Pour cela, il faut extrapoler la partie linéaire du mur (asymptote). Par différence des ordonnées des murs anodique et cathodique, on obtient la largeur du domaine d'électroactivité du composé étudié¹⁶.

¹⁶ B. Trémillon - *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2: Réactions et méthodes électrochimiques*. Edition Masson (1993)

I.4. Notions sur la microbalance à quartz

I.4.1. Présentation

La microbalance à quartz est un dispositif qui utilise les propriétés piézo-électriques du quartz pour réaliser des mesures très sensibles de variations de masse. Il faut rappeler que les matériaux piézo-électriques ont la propriété de créer un champ électrique lorsque le cristal est soumis à des contraintes mécaniques. Ce phénomène est couramment employé pour la conversion de vibrations acoustiques en signaux électriques et vice-versa.

Pour la détermination de variations de masse, le cristal de quartz oscille en mode mécanique de cisaillement d'épaisseur, sous l'action d'un champ électrique alternatif de haute fréquence, imposé par l'intermédiaire d'électrodes déposées sur les deux côtés du disque de quartz. Sauerbrey a été le premier à reconnaître qu'un tel dispositif pouvait être utilisé pour mesurer des variations de masse à la surface du quartz¹⁷. La sensibilité aux variations de masse résulte de la dépendance de la fréquence d'oscillation du quartz et de sa masse totale. Cette sensibilité, de quelques nanogrammes par cm², fait que la microbalance à quartz est un dispositif largement utilisé pour mesurer les masses de couches minces déposées par divers procédés, sous vide ou atmosphère gazeuse. Cependant, l'application de la microbalance à quartz pour suivre des changements de masse se produisant à une interface solide-liquide date des années 80. Les limitations initiales étaient dues aux pertes d'énergie excessives provoquées par la viscosité accrue du milieu^{18,19}.

L'emploi de la microbalance permet de quantifier des phénomènes mettant en jeu des variations d'épaisseur associées à la formation de couches de l'ordre d'une couche monomoléculaire, des processus mettant en jeu des phénomènes d'adsorption ou la croissance de films. La microbalance est couramment utilisée pour suivre la croissance de couches déposées par dépôt chimique²⁰. Dans le domaine de l'électrochimie, elle est employée dans des domaines aussi divers que la corrosion²¹, la formation de couches passivantes^{22,23,24,25}, de films de semiconducteurs²⁶, de dépôts autocatalytiques de métaux²⁷.

¹⁷ R. Schumacher - *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 325-343

¹⁸ D.A. Buttry - *Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry*, 17, Marcel Dekker, New York (1993)

¹⁹ S.Bruckenstein, M. Shay - *Electrochimica Acta*, **30** n° 10 (1985) 1295-1300

²⁰ R. M. Ortega-Borges - *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI. (1994)*

²¹ C. Wei, K. Rajeshwar - *J. Electrochem. Soc.*, **140** n° 8 (1993) L128-L130

²² M. Seo, K. Yoshida, H. Takahashi, Sawamura - *J. Electrochem. Soc.* **139** n° 11 (1992) 3108-3111

I.4.2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement de la microbalance est basé sur la déformation du quartz produite par l'application d'un champ électrique. Si le champ électrique est appliqué à la fréquence adéquate, le quartz se met à osciller en mode mécanique de résonance. Cela correspond à la création d'une onde acoustique de cisaillement stationnaire dans le cristal. Ce phénomène est schématisé sur la figure II.1. Celle-ci montre le point nodal de l'onde acoustique (qui passe à travers le centre du disque) et la déformation du cristal produite par le mouvement de cisaillement. La taille des flèches schématise l'amplitude de la déformation à l'intérieur du cristal.

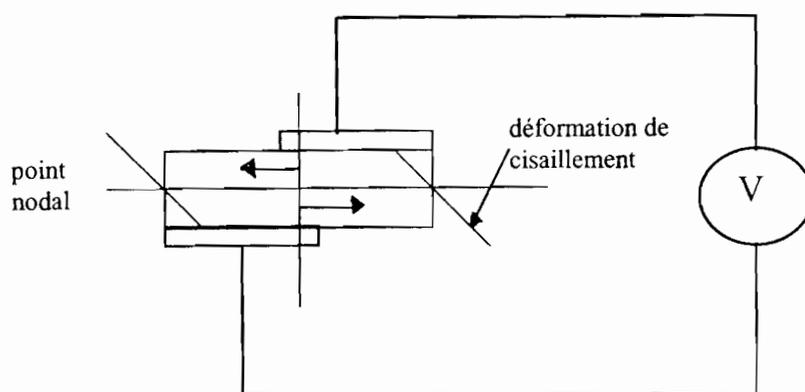


Figure II.1: Vue latérale d'un cristal de quartz

Le champ électrique est appliqué en utilisant deux électrodes, généralement en or, déposées par évaporation sous vide, sur chaque face du cristal (Figure II.2).

²³ M. R. Deakin, O. R. Melroy - *J. Electrochem. Soc.*, **136** n° 2 (1989) 349-352

²⁴ J. F. Yan, T. V. Nguyen, R. E. White - *J. Electrochem. Soc.*, **140** n° 3 (1993) 733-742

²⁵ A. Khalil, P. Sassi, C. Colin, C. Meignen, C. Garner, C. Gabrielli, M. Keddou, R. Rosset - *Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par électrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz*. C.R.Acad. Sci. Paris t. 314. Série II, (1992) 145-149

²⁶ C. Wei, N. Myung, K. Rajeshar - *J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 223-235

²⁷ K. Fujita, K. Matsuda, S. Mitsuzama - *Chem. Soc. Jap.*, **65** n° 8 (1992) 2270-2271

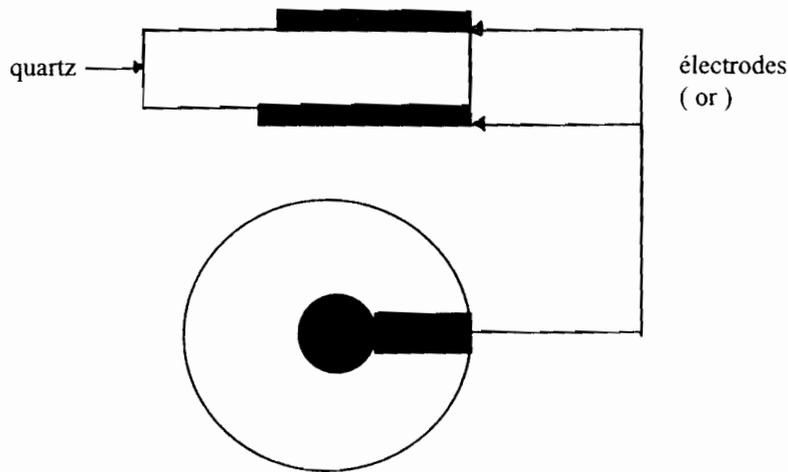


Figure II.2: Vues frontale et latérale du quartz

Une couche mince de chrome est déposée généralement sur le quartz avant l'or afin d'améliorer l'adhérence des électrodes. Seule la partie centrale résonne dans la zone où les électrodes sont face à face. Le reste de l'électrode sert à conduire le courant. De cette façon, les variations de masse à leur surface peuvent être détectées par le résonateur; la fréquence d'oscillation du cristal de quartz diminuant lorsque la masse déposée augmente.

La sensibilité du quartz aux variations de température dépend de la coupe et de l'angle précis de la coupe. Si la variation de fréquence reste inférieure à quelques pour-cent de la fréquence, elle est alors directement proportionnelle à la masse déposée sur l'électrode et peut être estimée, d'après l'équation de Sauerbrey¹⁷ :

$$\Delta f = - \left(\frac{2f_0^2 \Delta m}{S\sqrt{\mu\rho}} \right) = -K\Delta m \quad (\text{II.2})$$

avec :

Δf = variation de la fréquence

S = surface active du quartz

ρ = densité du quartz

μ = module de cisaillement

f_0 = fréquence de résonance du quartz

Δm = variation de masse

Toutes les constantes définies par les paramètres physiques du cristal de quartz sont incluses dans la valeur K qui représente alors le facteur moyen de susceptibilité intrinsèque de la microbalance.

Pour les variations plus grandes, une équation plus précise est obtenue en considérant les propriétés mécaniques du matériau déposé, module de cisaillement, qui dépendent de son impédance acoustique, associée à la transmission d'une onde de cisaillement dans le matériau et à sa densité:

$$\tan \frac{\pi f_c}{f_0} = -\frac{Z_f}{Z_q} \tan \left(\frac{2\pi f_c}{Z_f} \Delta f \right) \quad (\text{II.3})$$

avec:

f_c = fréquence de résonance du quartz et film

f_0 = fréquence de résonance du quartz

Z_f et Z_q = impédances acoustiques du film et du quartz respectivement

$\Delta f = f_c - f_0$

Pour des variations de fréquence plus faibles, la première équation se révèle juste.

La précision de la microbalance est évaluée à $\Delta f = 10$ Hz pour un quartz qui vibre à 5 MHz. Cela permet de détecter une masse de l'ordre de $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

1.43. Couplage microbalance à quartz-électrochimie

La microbalance à quartz peut être couplée à des méthodes électrochimiques classiques; l'électrode de travail étant alors l'électrode d'or, déposée sur le quartz, en contact avec la solution. Il est possible, avec ce montage, de suivre toute réaction électrochimique, avec formation d'un composé insoluble ou dissolution de composés, en fonction du potentiel, au cours d'un balayage en potentiel.

A partir de l'enregistrement de la masse et de la quantité de coulombs ou du courant au cours de la formation d'un dépôt, il est possible d'identifier le composé formé à l'électrode. En effet, la production d'une réaction électrochimique obéit à une loi quantitative, dite loi de Faraday (1834), qui, pour un système classique du type $\text{Ox} + n e^- \rightarrow \text{Red}$, s'exprime de la façon suivante:

$$N_{\text{Ox}} = N_{\text{Red}} = \frac{Q}{nF} \quad (\text{II.4})$$

$$N = \frac{m_d}{M} \quad (\text{II.5})$$

or

et
$$Q = It \tag{II.6}$$

donc
$$m_d = Q \frac{M}{nF} = It \frac{M}{nF} \tag{II.7}$$

avec :

N : nombre de moles de substances électroactives

Q : charge électrique totale

n : nombre d'électrons mis en jeu au cours de la réaction électrochimique

F : constante de Faraday

I : intensité de courant

t : temps de dépôt

M : masse atomique de l'élément déposé

m_d : masse déposée sur le quartz

I.5. Notions sur la spectroscopie de photoélectrons X

I.5.1. Aspects généraux

Parmi les méthodes d'analyse de surface, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) figure parmi les plus anciennes et les plus puissantes²⁸. L'intérêt est de fournir les informations chimiques et électroniques des couches les plus externes des matériaux²⁹.

La variété des domaines de recherche et industriels où les solides sont utilisés rend indispensable l'analyse de surface. Qu'il s'agisse de problèmes liés à la contamination, à la corrosion, à l'adhésion, à l'usure ou à la catalyse³⁰.

La spectroscopie XPS fournit une information précise sur l'état de l'interface électrolyte/électrode, siège des réactions électrochimiques. Elle constitue un outil privilégié car les renseignements obtenus sont de trois ordres :

- * l'analyse élémentaire semi-quantitative des couches superficielles;
- * l'accès à des informations sur la nature de la liaison dans laquelle l'élément analysé est engagé par l'interprétation du " déplacement chimique ";

²⁸ G. Jouve, C. Severac - *Métallographie et Techniques d'analyse Chapitre 8: Spectroscopie et photoélectrons X*, (1994) 15-26

²⁹ J. Grimblot - *L'analyse de Surface des solides par spectroscopies électronique et ionique*, Ed. Masson (1995)

³⁰ A. W. C. Lin, N. E. Armstrong, T. Kuwana - *Analytical Chemistry*, 49 n° 8 (1977) 1228-1235

* la caractérisation de la structure électronique une investigation des densités électroniques de valence³¹.

La spectroscopie XPS utilise comme source excitatrice un flux de photons X et permet d'obtenir une très bonne résolution en profondeur dans la mesure où l'information recueillie est liée à la profondeur d'échappement des électrons vers la surface.

La spectroscopie XPS est souvent considérée comme la plus aisée à mettre en oeuvre et à interpréter car elle est facilement adaptée pour une grande variété de surfaces²⁹.

1.5.2. Principe

Le principe de la technique développée par Kai Siegbahn dans les années 60 est basé sur l'effet photoélectrique²⁹

Le bombardement d'un échantillon solide, placé sous vide, par un faisceau monochromatique de photons X "mous" d'énergie $h\nu$ (de l'ordre du KeV) sous un angle bien défini, induit une émission de photoélectrons dont l'énergie cinétique est dépendante de l'élément cible et de son environnement chimique. Les niveaux d'énergie considérés sont ceux qui n'interviennent pas directement dans les liaisons chimiques : ce sont les niveaux de cœur³².

La méthode permet de déterminer l'énergie cinétique des électrons émis par l'atome excité par irradiation. L'énergie perdue par le photon incident sert :

- * d'une part à arracher l'électron de son niveau d'énergie de liaison E_L ,
- * d'autre part, à conférer à cet électron une certaine énergie cinétique E_C .

La loi de conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$h\nu = E_C + E_L \quad (\text{II.8})$$

Dans la pratique, les spectres de photoélectrons résultent de l'enregistrement de l'intensité d'un courant électronique exprimée en coups par secondes (cps/s), en fonction d'un potentiel traduit directement en termes d'énergie cinétique.

³¹ J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben - *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Ed. Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics Division, Etats-Unis (Minnesota) (1992)

³² J. P. Eberhart - *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Ed. Dunod (1989)

Il est d'usage de présenter les spectres de photoémission en fonction des valeurs de l'énergie de liaison E_L du niveau émetteur²⁸.

La relation II.8 ne peut être appliquée directement pour obtenir l'énergie de liaison correspondante. En effet, elle concerne un atome ou une molécule dans l'espace et implicitement utilise le niveau du vide comme référence, qui d'ailleurs, est utilisé pour les calculs théoriques.

On peut alors écrire:

$$h\nu = E_C + E_L^v(K) \quad (\text{II.9})$$

avec $E_L^v(K)$ l'énergie de liaison de l'orbitale K par rapport au niveau du vide.

Dans le cas où le solide est électriquement connecté au spectromètre pour maintenir constant son potentiel durant la photoémission, il y a ajustement entre son niveau de Fermi et celui du spectromètre.

En tenant compte du travail d'extraction du solide ϕ_s et du travail d'extraction pour le spectromètre ϕ_{spec} , le photon issu du solide subira une différence de potentiel $\phi_s - \phi_{spec}$. Son énergie initiale E'_C à la surface du solide deviendra E_C dans le spectromètre:

$$E_C = E'_C + \phi_s - \phi_{spec} \quad (\text{II.10})$$

En combinant II.10 avec II.9 dans laquelle on écrit E'_C , on obtient:

$$h\nu = E_C + \phi_{spec} + E_L^v(K) - \phi_s \quad (\text{II.11})$$

En posant:

$$E_L^f(K) = E_L^v(K) - \phi_s \quad (\text{II.12})$$

On obtient finalement:

$$h\nu = E_C + E_L^f(K) + \phi_{spec} \quad (\text{II.13})$$

Cette équation représente la relation à utiliser pour déterminer, sans ambiguïté, l'énergie de liaison d'une orbitale K relative au niveau de Fermi du solide analysé.

II PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Voltampérométrie cyclique

II.1.1. Appareillage

Pour les études voltampérométriques, les électrodes de platine ou d'or utilisées sont des disques de 1 mm de diamètre polis avec une pâte d'alumine, rincés à l'eau pure et séchés sous un courant d'argon avant utilisation. Aucun pré-traitement électrochimique n'a été effectué.

Un potentiostat-galvanostat "AUTOLAB" (PGSTAT 20) a été utilisé tout au long de cette étude.

II.1.2. Cellule électrochimique

La cellule de mesure électrochimique, en verre Pyrex, est un dispositif classique à trois électrodes

- une électrode de travail en platine poli ou en or poli ou encore en F.T.O.

- une électrode de référence constituée d'un fil d'argent placé dans un compartiment séparé sans ion argent pour éviter leur diffusion (tous les potentiels seront donnés par rapport à cette référence)

- une contre-électrode de platine.

Les solvants et les sels utilisés proviennent du fournisseur "Aldrich". Ce sont principalement :

- * LiCSO_3F_3 : trifluorométhane sulfonate de lithium ou Triflate de lithium
- * KPF_6 : hexafluorophosphate de potassium
- * NaPF_6 : hexafluorophosphate de sodium

Toutes les expériences ont été menées à température ambiante (20°C) dans des solutions épurées par de l'argon à très haut degré de pureté.

Par souci d'uniformité, nous avons utilisé un système de référence particulier. L'utilisation d'électrode de référence classique (calomel saturé, sulfate mercurique, qui sont des systèmes de référence en solution aqueuse) n'est pas recommandée dans les milieux non aqueux car il y a création d'un potentiel de jonction qui fausse les mesures. Nous avons utilisé le même solvant pour l'électrolyte et la référence. Un fil d'argent est utilisé et on considère que la référence est le système Ag_2O solide/ $\text{Ag}(0)$. Il faut noter qu'un sel d'argent serait nécessaire mais nous ne l'avons pas utilisé par souci d'éviter de polluer la solution.

II.2. Microbalance à quartz

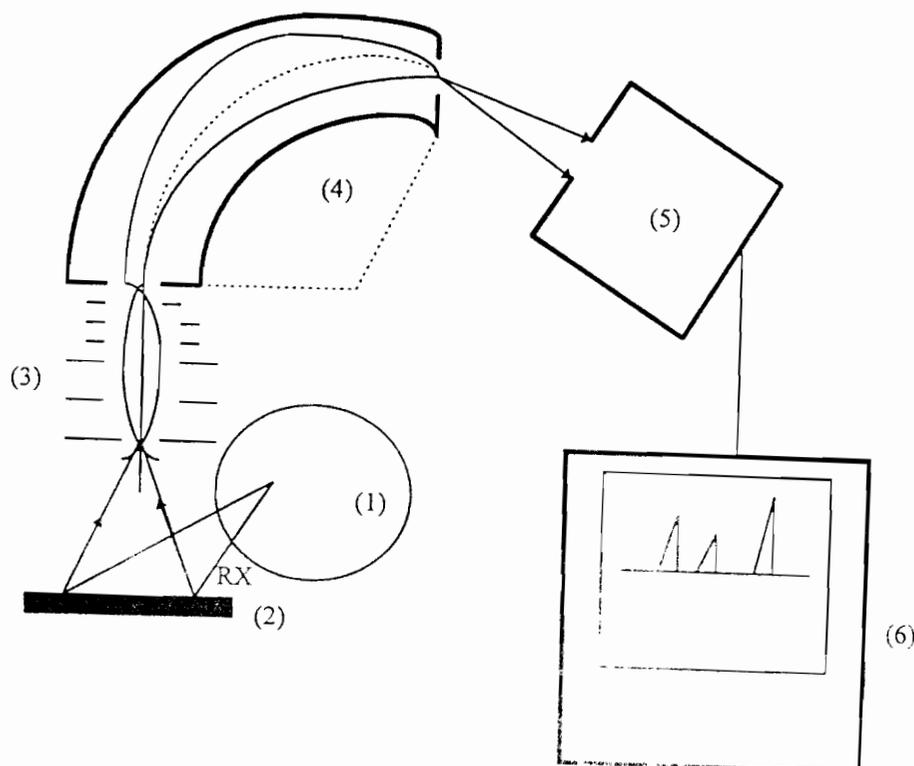
L'appareillage est constitué d'un boîtier de contrôle connecté par un câble à un module oscillateur. Le cristal de quartz utilisé (de fréquence 5 MHz) est recouvert de platine ou d'or sous forme de disques servant de connections pour le circuit oscillateur et d'électrode de travail (surface $1,37 \text{ cm}^2$) selon qu'ils sont en contact ou non avec le milieu à étudier. La densité du quartz ρ est de $2,648 \text{ g.cm}^{-3}$ et le module de cisaillement μ est égal à $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g.s}^{-2}.\text{cm}^{-1}$.

Nous avons utilisé des quartz recouverts d'or et de platine mais d'autres matériaux peuvent être étudiés à condition qu'ils puissent être déposés sur le quartz. Pour cette raison, les alliages et le carbone sont plus difficiles à étudier.

Les mesures à la microbalance à quartz ont été réalisées en utilisant un cristal (poli) relié à un circuit oscillant "Maxtek" (PM 710) placé sur un support en Téflon^R. Toutes les données sont acquises par un logiciel. Les quartz (Pt ou Au) sont nettoyés par immersion dans l'acide sulfurique, rincés à l'eau pure puis séchés sous un courant d'argon.

II.3. Instrumentation de la spectroscopie XPS

Le spectromètre de photoélectrons est sous un vide poussé de l'ordre de 10^{-8} Torr. Son schéma est indiqué par la figure II.3.



(1): Source de rayons X; (2): Cible; (3): Optique de transfert des électrons; (4) Analyseur en énergie; (5): Détecteur;

(6): Système d'acquisition et de traitement des données de mesures

Figure II.3: Dispositif expérimental de la spectroscopie XPS

III. RESULTATS

III.1. Oxydation de l'Éthylènediamine

III.1.1. Oxydation en milieu anhydre

Dans l'EDA neutre, dès que l'oxydation du solvant débute, un pic anodique est observé à +1,4V dont la hauteur est proche de 0,9 mA/cm² (Figure II.4). Après une série de cycles à potentiel positif, le pic anodique varie rapidement vers des potentiels plus anodiques (environ +8V). Par conséquent, les potentiels supérieurs à 8V peuvent être atteints sans aucun accroissement de l'intensité anodique (Figure II.5 encart) et sans qu'aucun dégagement gazeux n'ait lieu. Ces courbes intensité-potentiel sont typiques d'une forte modification de la surface des électrodes de Pt. La modification semble plus importante pour le platine que pour l'or, les courants anodiques sur l'électrode d'Au étant plus importants que ceux obtenus sur l'électrode de Pt. Les surfaces de Pt et d'Au deviennent ternes et, après un long temps de passivation, elles présentent la couleur vert-jaune.

Pour les électrodes soumises à des potentiels suffisamment positifs pour que la modification de surface ait lieu, l'apparition d'électrons solvatés durant le balayage retour est plus difficile et apparaît à des potentiels plus cathodiques (Figure II.5) que lors du premier balayage (Figure II.4). Ainsi, la modification de la surface de l'électrode de Pt conduit à une surtension négative lors de la réduction des ions lithium (solvatation aisée des électrons) comme le montrent les figures II.4 et II.5. Notons qu'après la modification de la surface de l'électrode de Pt, suivie par la formation d'électrons solvatés, qui vont ensuite se réoxyder, le pic anodique à +1,5V est présent. Sa hauteur est encore approximativement de 0,9 mA/cm², ce qui semble montrer que ce pic est identique à celui obtenu lors du premier balayage dans le domaine de potentiel 0V, +8V (Figure II.4). Par conséquent, la surface de l'électrode a été régénérée (ou rendue très poreuse). Cependant, pour les électrodes polarisées à un potentiel supérieur à +1,5V, la modification de la surface de l'électrode de Pt a lieu de nouveau. Durant le balayage retour (de 8V à 0V), le courant anodique est très faible (<0,1mA/cm²) et il n'y a plus de pic observé à +1,5V (Figure II.5).

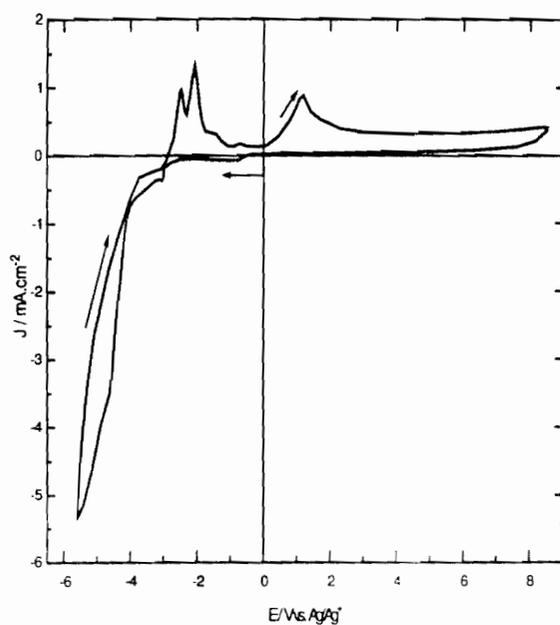


Figure II.4 : Voltampéromogramme de $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ 0,1M - EDA sur une électrode de platine poli, vitesse de balayage : 20 mV/s, contre-électrode : Pt, référence : fil d'argent.

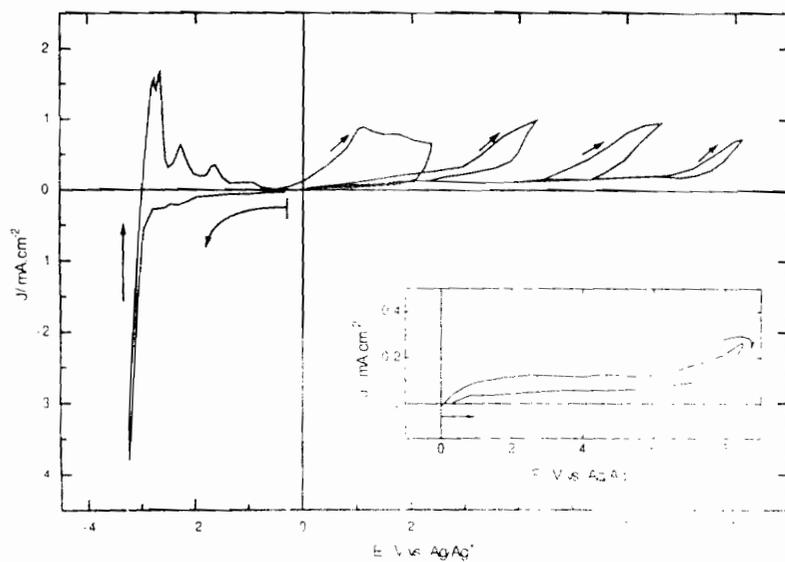


Figure II.5 : Voltampéromogramme de $\text{Li}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ 0,1M - EDA sur une électrode de platine poli après passivation. Vitesse de balayage : 20 mV/s, contre-électrode : Pt, référence : fil d'argent

III.1.2. Oxydation en milieu acide

Outre l'étude classique des variations de pH, l'intérêt de la solution acide est la possibilité de nettoyer les oxydes à la surface de l'électrode par cyclage dans le domaine de potentiel où le dihydrogène se dégage. Comme il a été mentionné auparavant¹, dans l'EDA, nous ne connaissons aucun pré-traitement électrochimique des électrodes comme dans l'eau³³ et nous nous attendions à ce que la réduction des protons en soit un. Cinquante balayages ont donc été effectués entre 0 et -1,2V où le dihydrogène est dégagé.

Ce nettoyage *in situ* ne change pas de manière radicale les voltampérogrammes durant le balayage anodique. Au contraire, pour le balayage retour, des intensités de courant plus élevées ont été observées sur les électrodes traitées en comparaison avec les électrodes de Pt n'ayant subi aucun pré-traitement par électrolyse de protons.

Notons que dans l'EDA, l'électrode de Pt poli reste brillante même après le traitement, contrairement au phénomène observé dans l'ammoniac liquide à basse température (-77°C): la surface polie de Pt est fortement modifiée par dégagement d'hydrogène. Elle devient noire en oxydation alors qu'il n'y a pas de recouvrement supplémentaire. La surface est composée seulement d'atomes de Pt isolés, ressemblant à du Pt platiné, bien que la réduction du proton soit plus difficile³⁴.

III.1.3. Oxydation en milieu aqueux

Il nous a semblé intéressant d'étudier l'effet de la présence d'eau dans la cellule lors de la polarisation anodique afin de voir si des traces d'eau empêche la couche passivante de se former en oxydation. Pour cela, nous avons étudié l'oxydation de l'éthylènediamine sur l'or et sur le platine dans des solutions de KPF₆ dans l'EDA contenant 0%, 17% et 29% d'eau en volume (Tableau II.1). Les voltampérogrammes correspondants montrent l'apparition d'un mur de potentiel à un potentiel d'autant moins élevé que le pourcentage d'eau est important (Figure II.6). Il est probable que la présence d'eau modifie complètement le mécanisme d'oxydation (voir plus loin) et que les produits d'oxydation deviennent solubles.

³³ A. Hamelin, - *J. Electroanal. Chem.* **407** (1996) 1-11 et 13-21
et D. Chu, S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1995) 1170-1173

³⁴ R. N. Hammer, J. J. Lagowski, - *Analytical Chem.*, **34** (1962) 597-600

Tableau II.1: Variation du potentiel anodique en fonction du pourcentage d'eau volumique au sein de l'électrolyte

Pourcentage d'eau (en volume)	Potentiel d'oxydation(en V/ Ag/Ag ⁺)
0	passivation
17	4
29	2,7

Une importante addition d'eau dans l'EDA modifie grandement les voltampérogrammes obtenus précédemment. Notons à l'attaque du courant anodique, la présence d'un plateau, comme si le phénomène de passivation débutait puis s'arrêtait. Les résultats sont donnés dans le cas du platine ; les résultats sur l'or sont similaires.

En milieu EDA aqueux, le phénomène de passivation ne se produit donc pas.

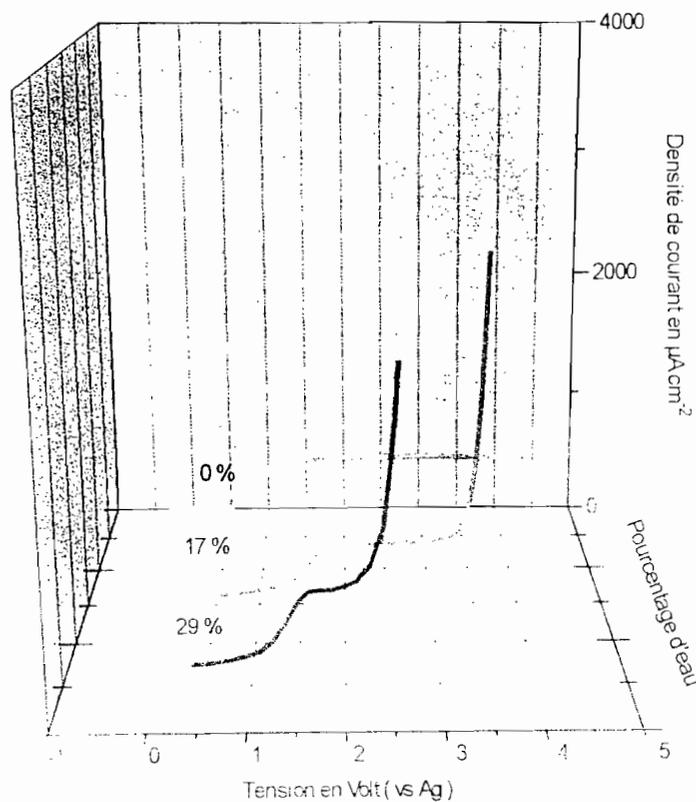


Figure II.1: Influence de la présence d'eau lors de la polarisation de l'électrode de Pt dans l'EDA

III.1.4. Courbes intensité-potentiel

Les courbes obtenues à partir des électrodes de quartz recouvertes d'un dépôt métallique d'or ou de platine sont similaires à celles observées sur les électrodes de platine poli, d'or classiques et de FTO. Par ailleurs, nous avons remarqué le brunissement de l'électrode transparente.

III.2. Etude à la microbalance à quartz

III.2.1. Etalonnage

Un étalonnage de la microbalance est nécessaire en milieu liquide pour déterminer la sensibilité de masse expérimentale. En effet, celle-ci dépend de la géométrie des électrodes, de leur rugosité, du type de quartz et du type de dépôt réalisé. En général, une microbalance à quartz est calibrée en milieu liquide à l'aide d'un dépôt électrochimique de cuivre ou d'argent. La masse déposée est alors calculée d'après la loi de Faraday en supposant un rendement expérimental de 100%. La technique consiste à comparer l'intégration coulombienne et l'augmentation de masse déposée à l'électrode.

Nous avons opté pour un étalonnage par dépôt de cuivre. La solution utilisée est une solution $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans l'EDA (le sel de fond étant KPF_6). La réduction des ions Cu^{2+} conduit aux ions Cu^+ qui sont stables et le dépôt n'est issu que de la réduction de ces derniers. Les figures II.7, II.8 et II.9 présentent les voltampérogrammes, les courbes coulométriques et gravimétriques obtenus. Le dépôt de cuivre a lieu entre -0,7 et -1,0V comme nous l'avons vu pour les dépôts sur Pt et Au.

Nous trouvons expérimentalement avec la microbalance, la masse m_{Cu} déposée (Figure II.9) et la charge Q_{Cu} passée (Figure II.8) pendant le dépôt de cette masse. D'après Q_{Cu} nous pouvons déterminer la vraie masse M_{Cu} , en utilisant la loi de Faraday pour trouver le nombre de moles d'électrons par cm^2 et en supposant un rendement de 100% pour arriver à la masse de cuivre par cm^2 .

Nous en déduisons donc un facteur correctif :

$$k = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}} \quad (\text{II.14})$$

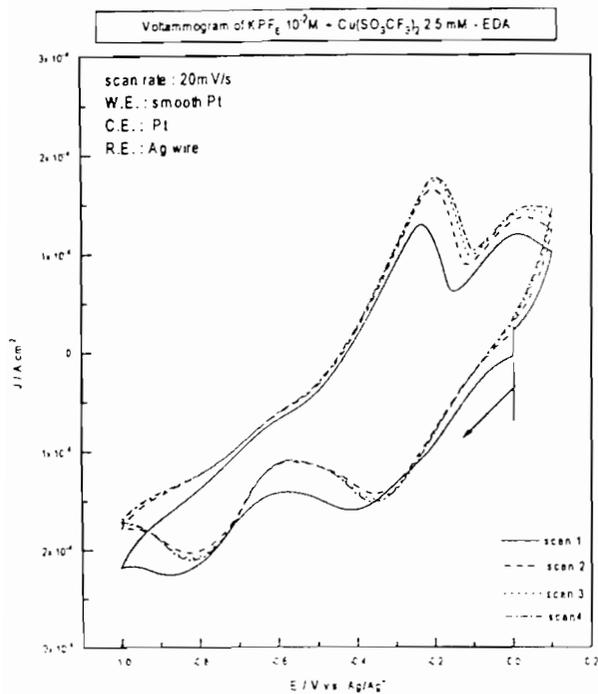


Figure II.7: Voltampérogramme de $Cu(SO_3CF_3)_2$ 2.5mM dans l'EDA

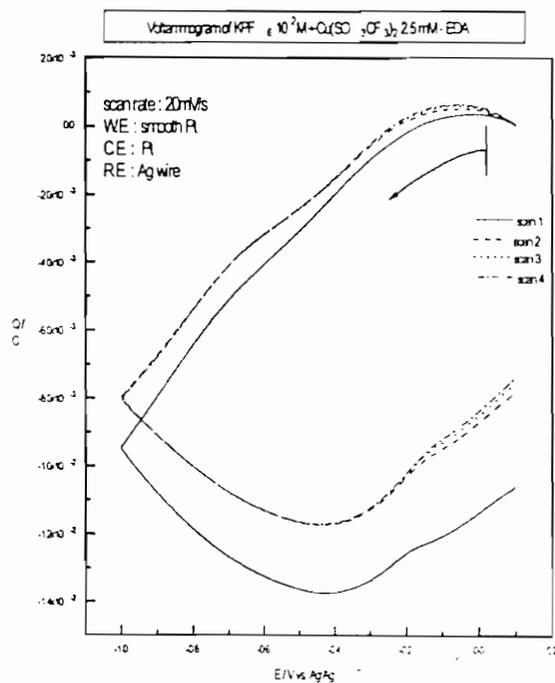


Figure II.8: Evolution de la charge en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail

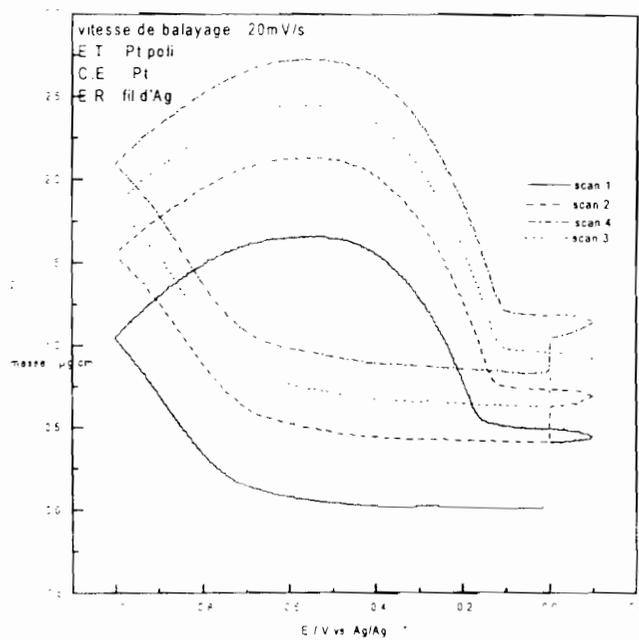


Figure II.9 : Etude gravimétrique du dépôt de cuivre sur une électrode de platine en fonction du potentiel appliqué

III.2.2. Courbes gravimétriques

III.2.2.1. Dans l'EDA

Après étalonnage, nous avons étudié l'évolution de la masse déposée à l'électrode lors de l'oxydation de l'éthylènediamine (sel de fond KPF_6) sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 4V (Figures II.10, II.11 et II.12).

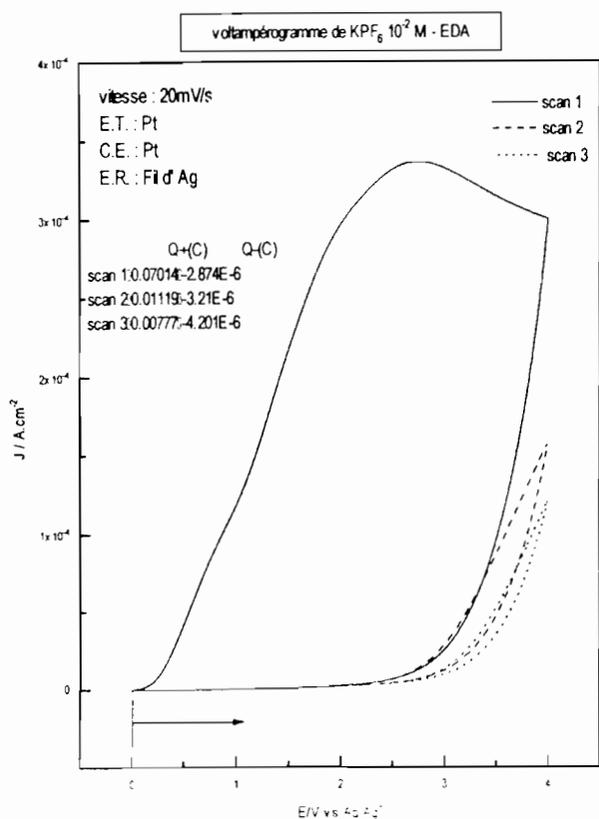


Figure II.10 : Voltampérométrie de KPF_6 , 0,01M dans l'EDA.

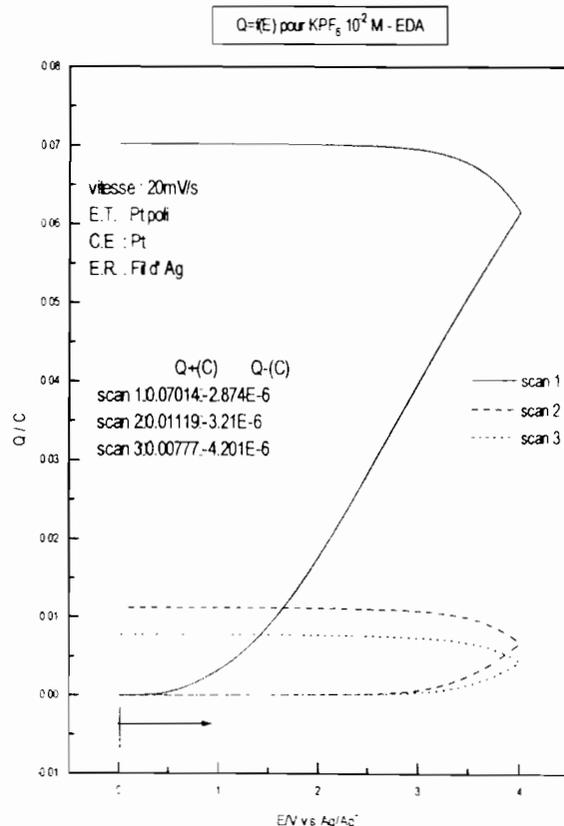


Figure II.11 : Evolution de la charge en fonction du potentiel appliqué à l'électrode

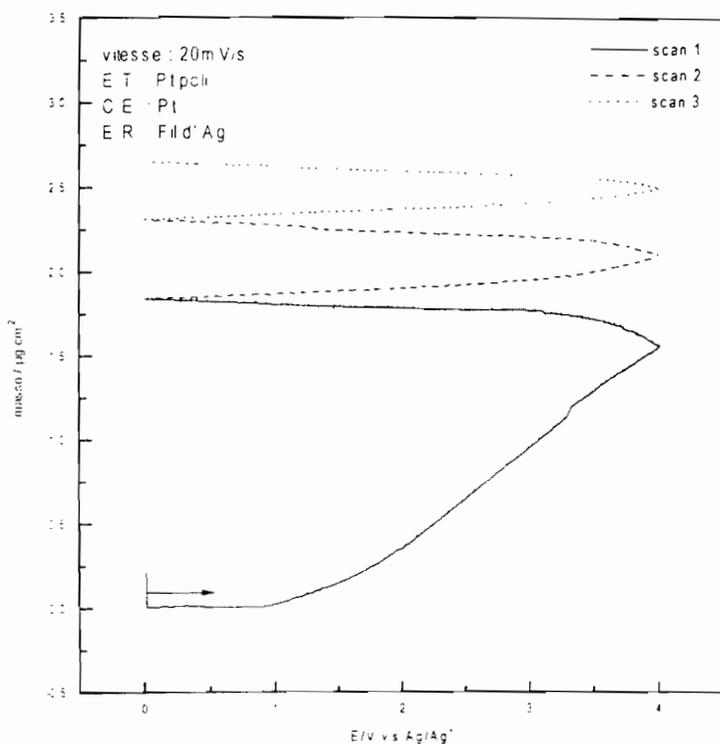


Figure II.12 : Etude gravimétrique de l'oxydation de l'EDA sur une électrode de platine en fonction du potentiel appliqué.

L'analyse de la courbe gravimétrique de l'EDA (Figure II.12) obtenue à la microbalance à quartz, permet donc de déterminer la masse d'EDA (m_{EDA}) et d'accéder à la vraie masse (M_{EDA}) à l'aide du facteur correctif établi à l'équation II.14:

$$M_{EDA} = \frac{m_{EDA}}{R} \quad (II.15)$$

De même, on déduit la charge Q_{EDA} de la courbe coulométrique de l'EDA (Figure II.11). D'après la loi de Faraday, on a:

$$n = \frac{Q_{EDA}}{16500} \quad (II.16)$$

Ayant déterminé M_{EDA} , et connaissant la masse molaire de l'EDA (MM_{EDA}), on calcule le nombre de moles déposées:

$$n = \frac{M_{EDA}}{MM_{EDA}} \quad (II.17)$$

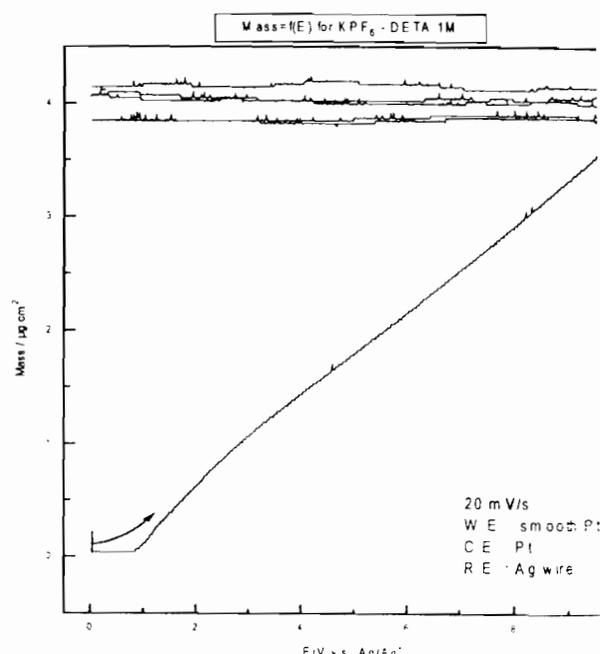
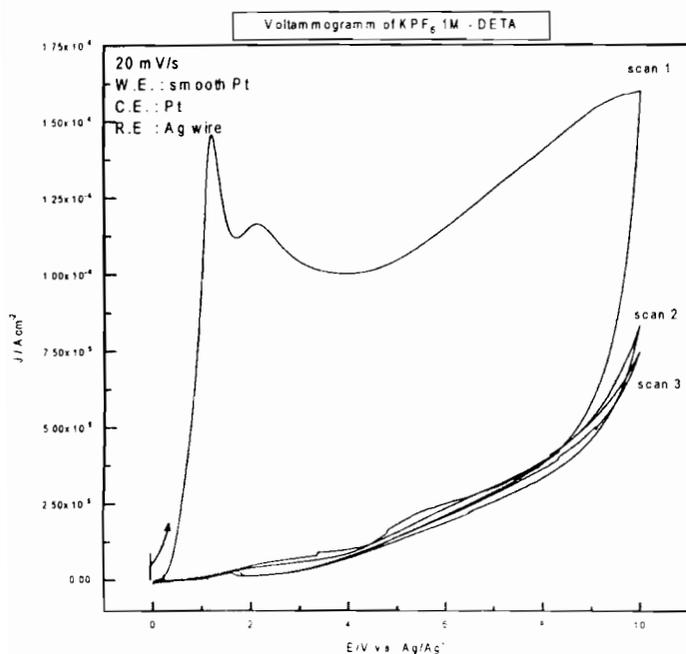
Finalement, le nombre d'électrons impliqués par moles d'EDA est:

$$x = \frac{n_F}{n_d} \quad (\text{II.18})$$

Lors du premier balayage de 0 à 4 V, l'analyse montre que 10,6 électrons par mole d'EDA sont impliqués dans la réaction sur l'électrode recouverte d'or de la microbalance. Dans le cas de l'électrode recouverte de Pt, le nombre d'électrons mis en jeu est de 5,9.

III.2.2.2. Dans la Diéthylènetriamine (DETA)

Dans cette autre amine, nous avons étudié l'évolution de la masse déposée lors de l'oxydation de la DETA (sel de fond KPF_6) sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 10 V (Figures II.13 et II.14).



Les trois cycles montrent une augmentation de masse Δm plus importante durant le balayage direct que pendant le balayage retour et plus importante lors du premier cycle.

III.2.3. Résistance de la couche de polymère à l'immersion

Le but des expériences menées ici est d'étudier la stabilité de la couche de dépôt lors d'un changement de solvant.

III.2.3.1. Dans l'EDA

Après trois cycles d'oxydation dans l'EDA entre 0 et 4V, le quartz est immergé pendant 1 heure dans l'électrolyte sans imposition de potentiel : aucune perte de masse n'est indiquée par la microbalance, le dépôt semble donc insoluble dans l'EDA.

III.2.3.2. Dans l'eau

Dans cette partie, nous avons cherché à étudier la stabilité de la couche déposée en présence d'eau.

Tout d'abord, l'électrode préalablement passivée est immergée dans un bécher d'eau distillée sans lui imposer de tension. Ensuite, elle est plongée dans la cellule d'étude et enfin polarisée en courant anodique afin d'observer un éventuel effet sur la passivation. La densité de courant reste pratiquement très faible, confirmant que le temps d'immersion n'a pas d'incidence notable sur l'adhérence de la couche de polymère à la surface de l'électrode (Figure II.15).

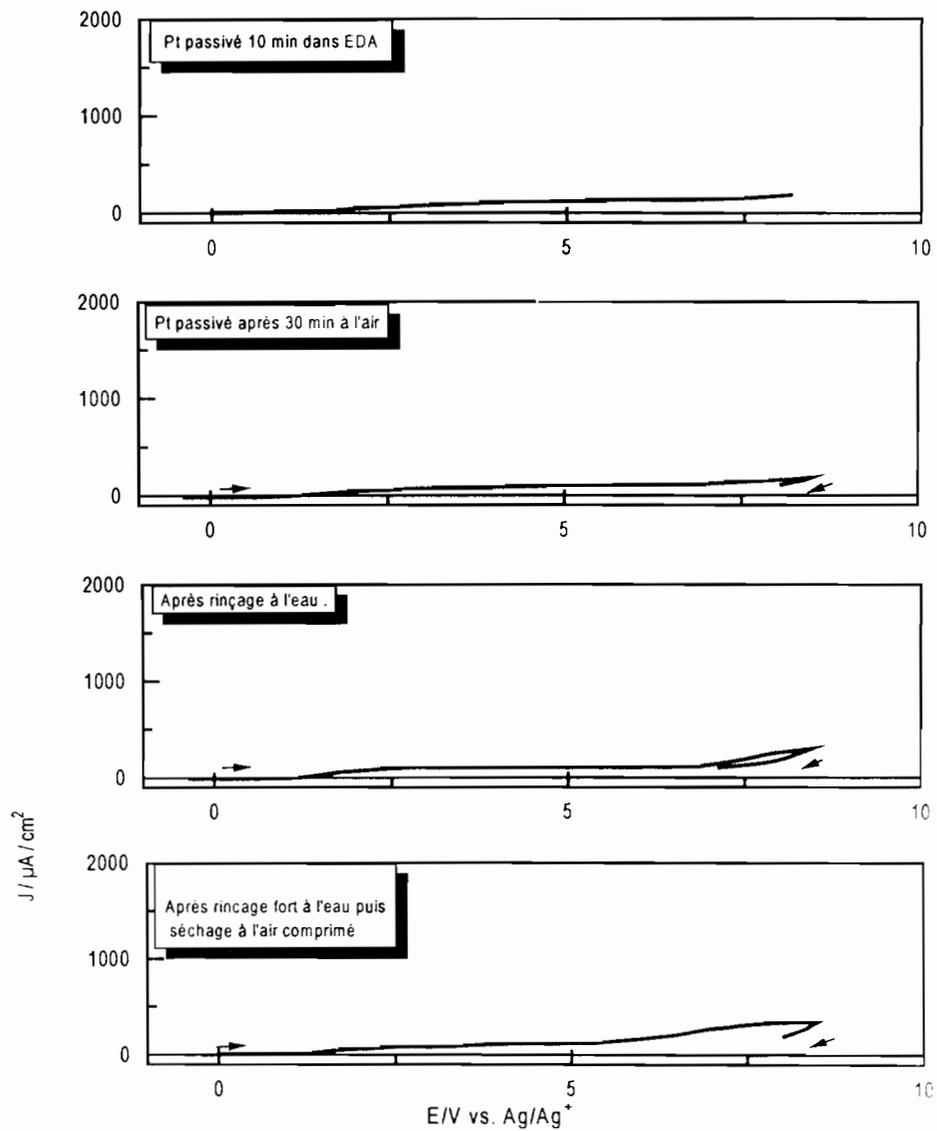


Figure II.15: Etude de la stabilité de la couche de polymère en présence d'eau

La couche de polymère ne réagit quasiment pas donc avec l'eau. Son adhérence semble forte à la surface modifiée de l'électrode.

III.2.3.3 Dans le carbonate de propylène

Nous cherchons ici à étudier la stabilité de la couche de polymère lors d'un changement de solvant. Pour cela, nous avons placé l'électrode préalablement passivée dans un électrolyte à base de carbonate de propylène (PC).

L'intérêt des carbonates cycliques en électrochimie remonte à la fin des années 50. Mais ce sont les travaux de Jasinski, dix ans plus tard (1969), qui montrent l'intérêt du carbonate de propylène et son utilisation dans les piles au lithium à haute densité d'énergie. L'électrolyte contenant NEt_4BF_4 dissous dans du PC étant utilisé dans certaines supercapacités, il nous a donc paru intéressant d'utiliser le carbonate de propylène qui est un solvant bon marché.

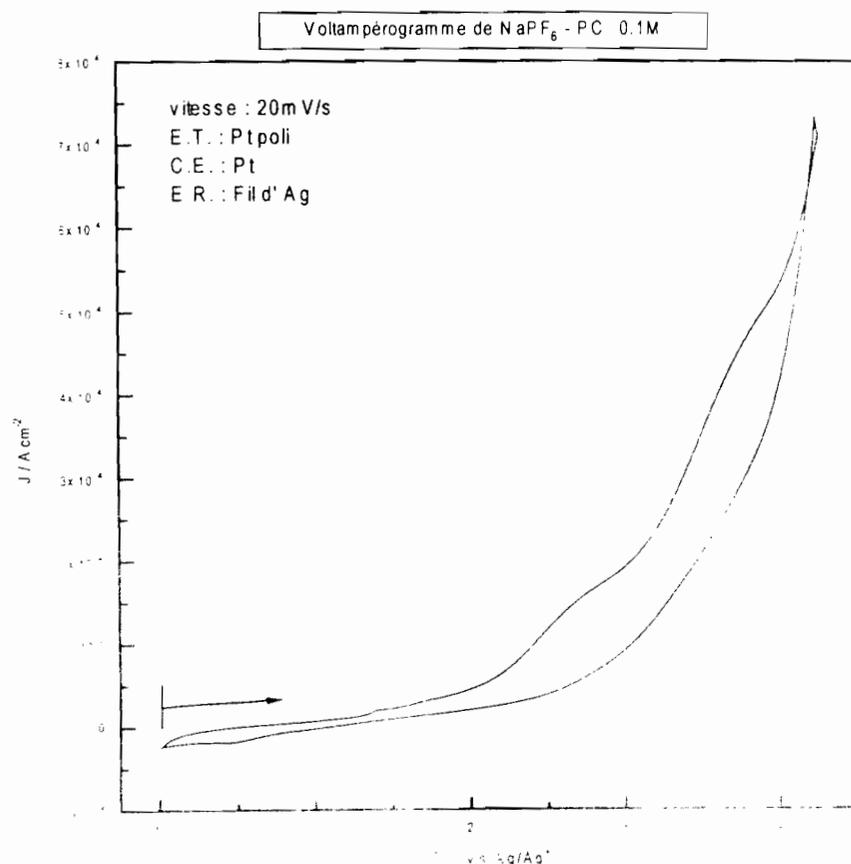


Figure II.16 : Voltampérométrie de NaPF_6 - PC 0.1M

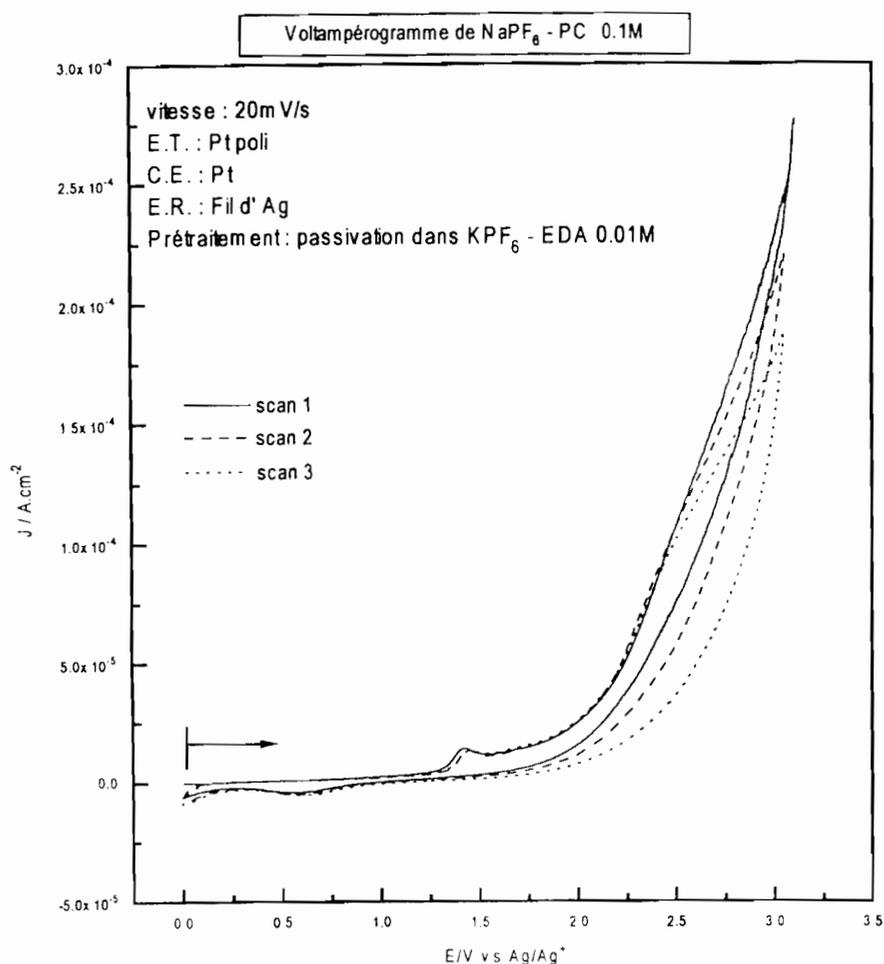


Figure II.17 : Voltampérogramme de NaPF_6 - PC sur une électrode de platine polarisée à +4V dans l'EDA.

L'électrode métallique, passivée dans l'EDA, est rincée abondamment avec du PC pur puis avec une solution de NaPF_6 0,1M dans PC. La comparaison du voltampérogramme obtenu dans l'électrolyte à base de PC sur une électrode de Pt poli (Figure II.16) et de celui obtenu sur une électrode de Pt poli passivée par trois cycles dans l'EDA entre 0 et 4V (Figure II.17), laisse apparaître le pic anodique à 1,4V qui précède la passivation dans l'EDA pure. Il semble que la densité de courant soit plus faible en oxydation sur l'électrode passivée dans l'EDA et placée dans le PC (Figure II.17) que sur une électrode non passivée (Figure II.16). Cela laisse supposer que la couche de polymère formée dans l'EDA n'est pas détruite dans le PC en oxydation. Il faudrait poursuivre les

investigations à l'aide de la microbalance à quartz en suivant la variation de masse de l'électrode passivée dans le PC.

III.3. Analyse chimique de surface par la spectroscopie XPS

Des analyses *ex situ* ont été réalisées pour des électrodes de Pt poli (plaques de 7 mm) et des plaques de silicium monocristallin <100> décapé par HF, polarisées ou non à +8V pour différents temps dans une solution de LiCF_3SO_3 dans l'EDA anhydre (Figure II.18).

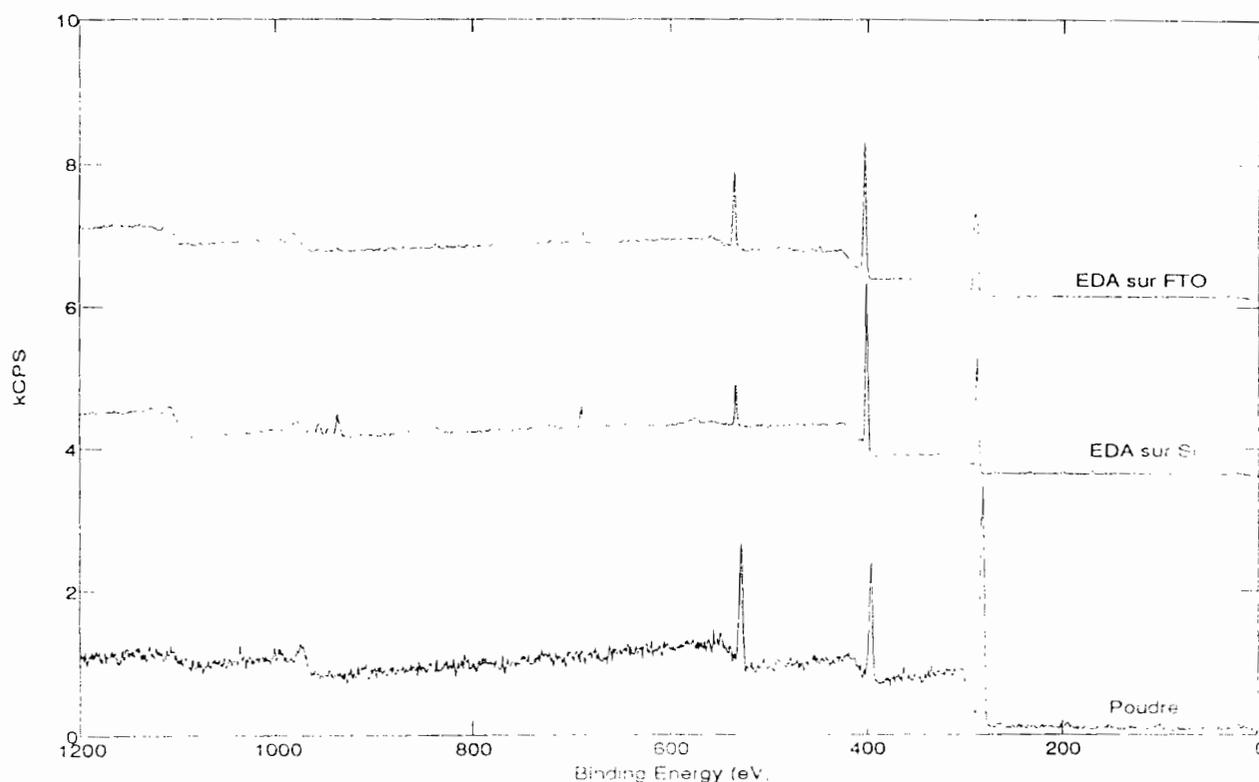


Figure II.18 : Allure générale du spectre du polymère déposé

Les spectres sont identiques et présentent des pics ayant la même contribution (Figures II.19 et II.20).

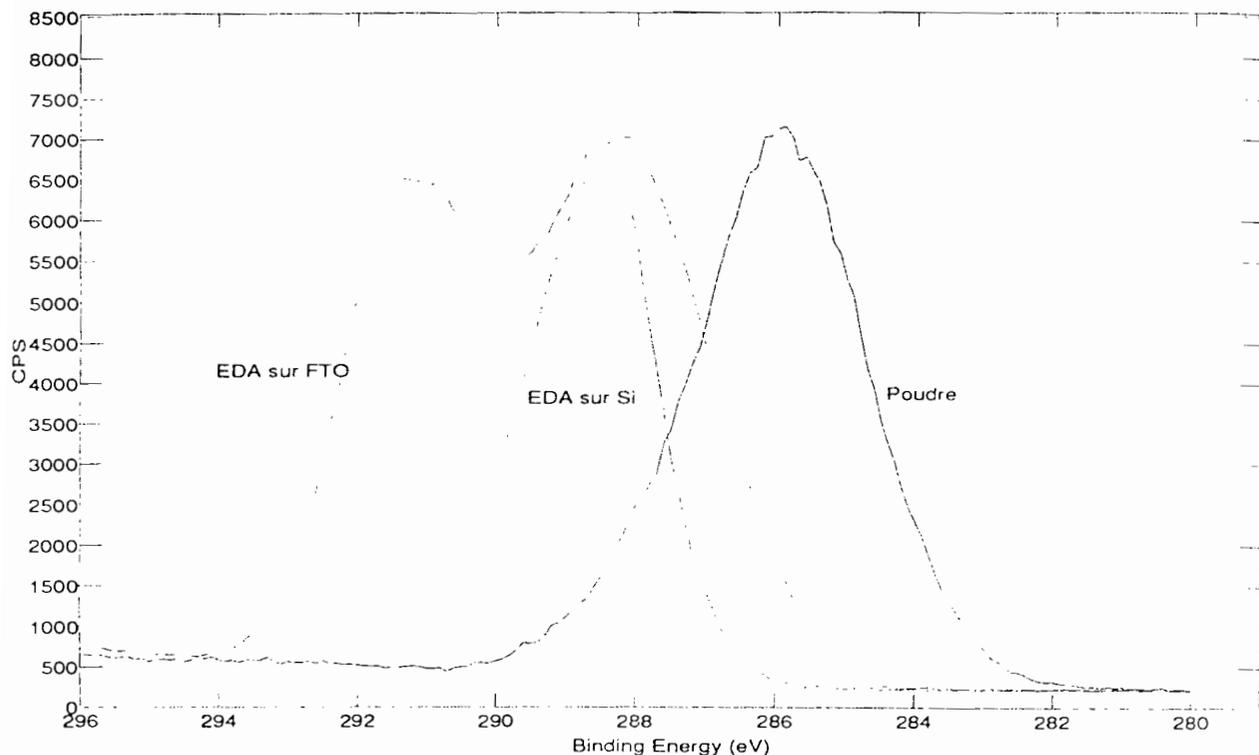


Figure II.19 : Spectre spécifique du carbone du polymère déposé

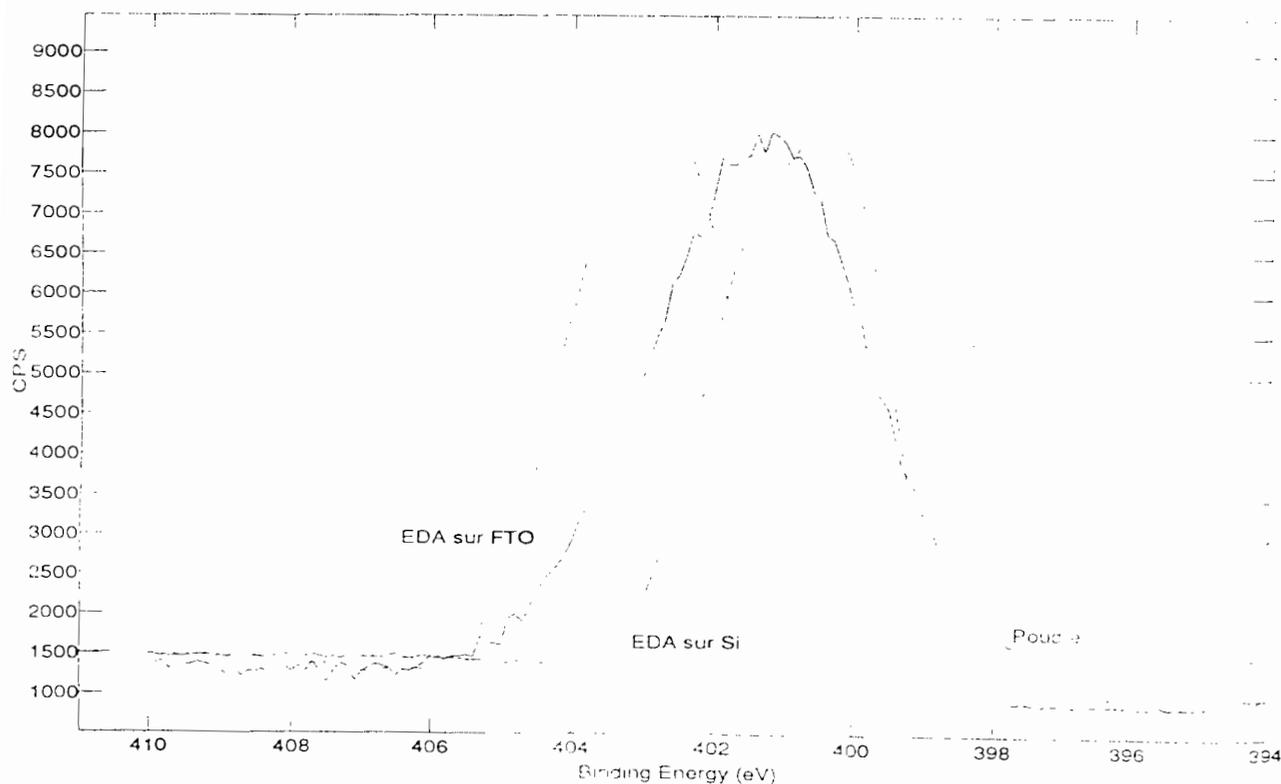


Figure II.20 : Spectre spécifique de l'azote du polymère déposé

Les positions des pics obtenus par XPS et leurs attributions figurent dans le tableau II.2 ci-après. Il n'y a que des traces d'oxygène.

Tableau II.2 : Positions des pics obtenus par XPS à partir d'une électrode de Pt poli recouverte d'une couche passivante.

	position des pics (en eV)	groupement correspondant
C _{1s}	285,5	-CH ₂ -NH- ou -CH ₂ -NH ₂
C _{1s}	286,6 épaulement	-HC=N- ou -CH ₂ -O-?
N _{1s}	398,5	R-NH- ou R-NH ₂
N _{1s}	399,5 épaulement	R-NH ₃ ⁺

Après un cycle unique, jusqu'à 8V, la couche n'est pas trop épaisse et permet l'analyse XPS. Si l'échantillon n'est pas rincé les atomes de Li et F sont détectés à l'analyse mais après rinçage et nettoyage la présence de sel n'est plus constatée alors que la couche organique reste en place.

On observe deux atomes d'azote différents. L'un d'eux a une énergie de liaison de 398,5 eV, ce qui semble correspondre aux dérivés aminés. A 399,5eV, on détecte de l'azote avec une plus forte énergie de liaison. Cela correspond aux atomes d'azote qui ont une charge formelle positive (ammonium quaternaire ou protoné).

Enfin, on observe également deux types d'atomes de carbone. A 285,5 eV, il semble correspondre à une liaison carbone-amine. L'autre à une énergie de liaison plus élevée, correspondrait éventuellement à des liaisons C-O- ou C=N-.

En ce qui concerne les atomes du substrat, aucun changement n'est observé avant et après la passivation. Leur environnement chimique reste donc le même.

Ceci confirme, d'une part, que le sel n'intervient pas dans la réaction de passivation et d'autre part que cette couche est insoluble dans l'eau. En outre, il semblerait que le métal de l'électrode (platine) ne soit pas directement lié aux atomes d'azote de la diamine mais sont pontés par des liaisons hydrogène sur des atomes d'oxygène (dus à des oxydes ?) présents à la surface.

A noter qu'un échantillon de polyéthylènimine linéaire, commercial, composé que l'on soupçonne se former à la surface, donne les pratiquement les mêmes pics (Figure II-21).

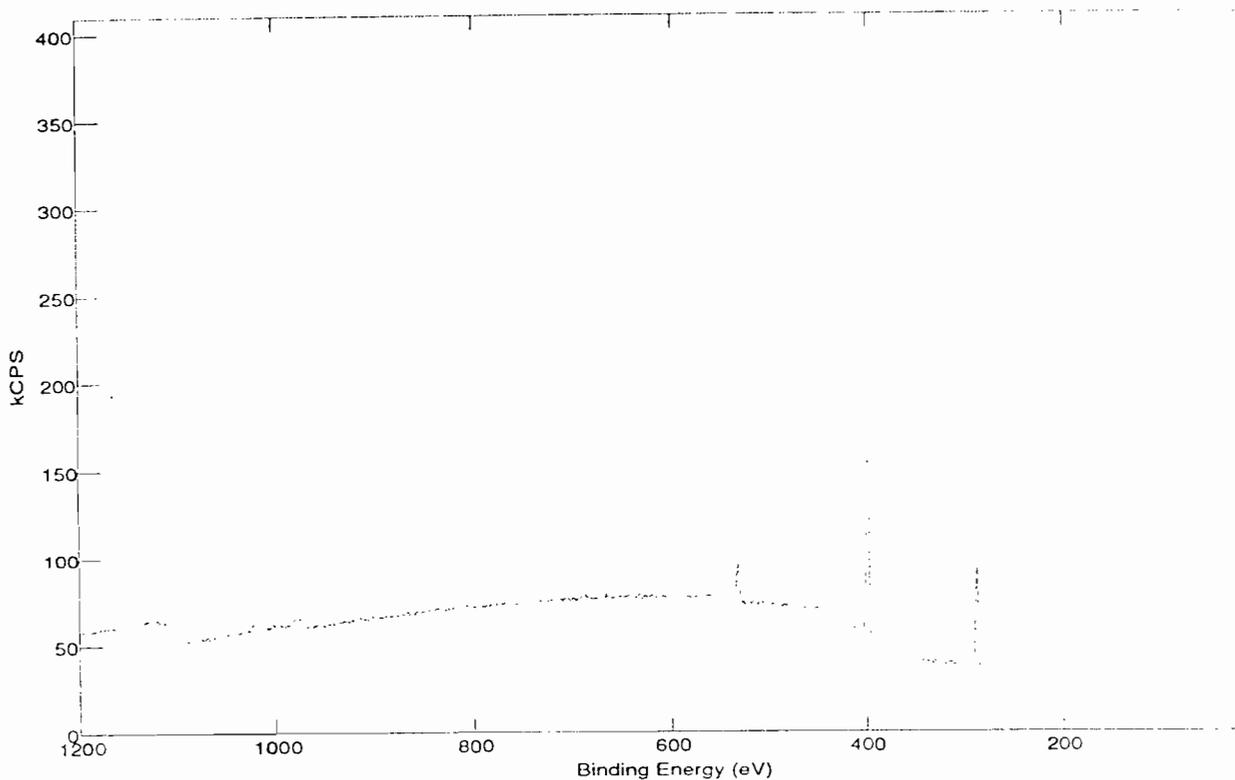


Figure II.21 : Spectre XPS de la polyéthylènimine commerciale

La passivation anodique ne semble pas dépendre de la nature de l'électrode car les spectres XPS sont identiques sur Pt ou Si et des voltampérogrammes similaires à celui obtenu sur Pt poli ont été tracés sur Carbone vitreux, sur Or, sur Aluminium et sur FTO. La couche passivante résultante de l'oxydation de l'EDA semble recouvrir non seulement tout type d'électrode de travail conductrice (métallique ou semiconductrice) mais semble aussi présenter une grande adhérence.

IV. INTERPRETATION

IV.1 Passivation anodique de Pt et de FTO dans l'E.D.A

A basse température pour l'ammoniac, à température ambiante pour la méthylamine, l'éthylamine pure, la n-butylamine¹ et les dérivés liquides de l'ammoniac² la passivation anodique sur l'électrode de Pt poli et de FTO n'a pas lieu.

L'expérience dans la n-butylamine révèle la présence de protons après la polarisation anodique, ce qui confirme qu'il y a une réaction d'oxydation d'amine primaire de type³ :

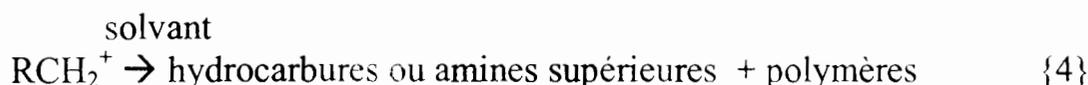


Ce n'est pas le cas pour les solutions d'éthylènediamine : le balayage ne montre aucun pic de réduction des protons après la passivation de l'électrode. Ceci suggère que les protons sont liés au dépôt. Or, il est possible que le taux de transfert électronique pour la réduction des protons devienne très faible du fait de la présence de la couche de passivation sur l'électrode.

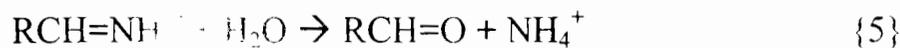
Une réaction concurrente peut être²⁷ alors:



suivie de²⁰:



En raison de la présence d'humidité, d'autres réactions conduisant aux aldéhydes et à l'ammoniac doivent être prises en compte²⁰:



Pour confirmer le fait que deux groupements amine sont nécessaires pour observer le phénomène de passivation avec des amines saturées, nous avons étudié, par comparaison, le comportement sur Pt poli, Au, carbone vitreux et sur

¹ G. Herlem et al. - *Electrochimica Acta* (1964) 9, 829-95

² J. Badoz-Lambling, M. Herlem - *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 90

³ C. K. Mann, K. K. Barnes - *Electrochemical Reactions in nonaqueous systems*. Chapitre 5 - Marcel Dekker, Inc. New York (1970) 271

FTO de différentes diamines tels le 1,3-diaminopropane (1,3 DAP) et le 1,2-diaminopropane (1,2 DAP) contenant du LiCF_3SO_3 comme pour l'EDA.

Sur des électrodes de Pt ou de Au, avec le 1,3-DAP, les résultats sont très similaires à ceux observés avec l'EDA. Nous notons par ailleurs que le dépôt de lithium sur l'électrode de Pt passivée est plus difficile à réaliser dans le cas du 1,3-DAP (tension négative d'environ 2 V) que la formation d'électrons solvatés dans le cas de l'EDA après passivation (tension de 1V). Avec le 1,2 DAP, aucune passivation n'est observée.

Concernant l'électrode transparente de FTO le changement de coloration pourrait provenir de la présence d'ions Li^+ du sel de fond amenant cette électrode à se comporter comme un matériau électrochrome. Une des causes du passage de l'électrode d'un état transparent à un état coloré pourrait s'expliquer par la complication de l'interface FTO/électrolyte par la croissance d'une couche passivante d'un polymère.

IV.2. Passivation anodique dans d'autres amines

Les principales di, tri et tétramines à notre disposition figurent dans le tableau ci-dessous. La plus étudiée reste sans conteste l'hydrazine, la molécule la plus simple des diamines. Cette dernière n'a pas été utilisée dans notre étude car la société Aldrich qui était la seule à en proposer à son catalogue 1996-1997 de qualité anhydre nous a signalé qu'elle a arrêté sa production. La raison pour laquelle l'hydrazine anhydre est difficile à trouver est qu'elle est très instable et qu'elle peut exploser en présence de traces d'air voire se décomposer spontanément, ce qui ne nous a pas encouragé à la préparer.

Hormis les températures de solidification et d'ébullition, les données physico-chimiques sur les diamines sont inexistantes dans la littérature.

Les expériences de passivation anodique que nous avons réalisées ont donné les résultats suivants (Tableau II.3) :

Tableau II.3 : Passivations anodiques dans différentes amines

AMINES	FORMULE	températures	Passivation
Ethylènediamine (EDA)		T _{éb} : 118°C T _f : 8,5°C	oui
1,2 diaminopropane (1,2-DAP)	CH ₃ CH(NH)CH ₂ -NH ₂	T _{éb} : 120°C T _f : ?	non
1,3 diaminopropane (1,3-DAP)	NH ₂ -CH ₂ CH ₂ CH ₂ -NH ₂	T _{éb} : 140°C T _f : -12°C	oui
N-Méthyléthylènediamine (N-MEDA)	CH ₃ NH-CH ₂ CH ₂ -NH ₂	T _{éb} : 116°C T _f : ?	non
N,N'-Diméthyléthylènediamine (N,N'-DMEDA)		T _{éb} : 119°C T _f : ?	non
N,N-Diméthyléthylènediamine (N,N-DMEDA)		T _{éb} : 106°C T _f : ?	non
N,N,N',N'Tétraméthyléthylènediamine (N,N,N',N'-TMEDA)		T _{éb} : 122°C T _f : -55°C	non
diéthylènetriamine (DETA)	NH ₂ -CH ₂ CH ₂ -NH-CH ₂ CH ₂ -NH ₂	T _{éb} : 209°C T _f : -35°C	oui

Bien que les essais n'aient pas été effectués dans la N,N,N'-triméthyléthylènediamine, il paraît peu vraisemblable, à la lumière des autres expériences, qu'une passivation anodique se produise.

IV.2.1. Critères de passivation

Il apparaît que la passivation anodique a lieu lorsqu'au moins les deux conditions suivantes sont réunies :

- * les atomes d'hydrogène du groupement amine à chaque extrémité de la molécule ne doivent pas être substitués par des groupements alkyles.
- * le carbone vicinal entre les groupements amine doit comporter deux atomes d'hydrogène.

A partir de ces constatations, la 1,4 DAB et la TETA, qui n'ont pas été testées, doivent vraisemblablement engendrer une passivation à la surface de l'électrode de travail en oxydation. Ceci reste à confirmer par l'expérience.

IV.2.2. Effet de substitution

Les constantes diélectriques des diamines ne font que diminuer lorsque la substitution des atomes d'hydrogène par des groupes alkyles augmente, voire lorsque la longueur des chaînes carbonées s'accroît. Cela entraîne une moins bonne dissolution des sels dans N-MEDA, N,N'-DMEDA, etc., et oblige à rajouter des solvants de constante diélectrique élevée tels l'acétonitrile (AN) ou le DMF dans l'électrolyte. Jusqu'à des pourcentages volumiques de mélanges d'AN ou de DMF allant jusqu'à 20%, les diamines qui permettent une passivation sont également celles qui figurent dans le tableau II.4. Les résultats restent inchangés.

Une conséquence de la faible dissolution des sels est la faible conductivité des électrolytes synthétisés qui est de l'ordre du " $\mu\text{S/cm}$ " dans le cas de la N,N-DMEDA à 0,1M de KPF_6 proche de la saturation. La solution que nous avons retenue consiste en l'ajout d'acétonitrile qui améliore nettement la conductivité. (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Variation de la conductivité en fonction de l'ajout d'AN

gouttes d'acétonitrile (AN)	conductivité (mS/cm)
0	0,002
4	0,013
15	0,080
25	0,190
35	0,290

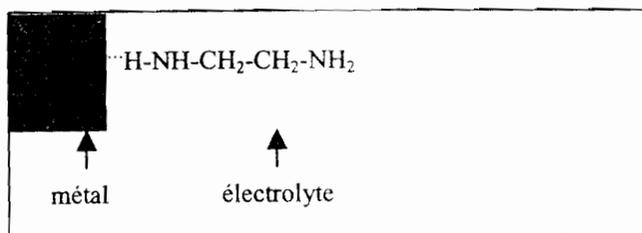
IV.3. MECANISMES PROBABLES DE POLYMERISATION

L'absence de passivation, mise en exergue grâce aux substitutions de protons du groupement amine par des alkyles, oriente plutôt le mécanisme vers une polymérisation des diamines voire de certaines tri, tétramines (ou plus) par l'intermédiaire des imines. En effet, d'après ce que nous avons évoqué, la passivation se produit avec uniquement certaines di (ou plus) amines primaires. En revanche, il est bien connu en chimie organique que la préparation d'une imine se fait à partir de l'ammoniac ou d'une amine primaire⁴ et qu'il est possible de les polymériser. Lors de la polymérisation, les imines simples sont d'ailleurs très instables et n'existent que comme intermédiaires réactionnels.

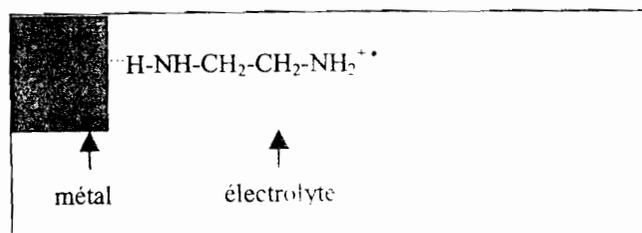
Il est possible d'imaginer le mécanisme suivant :

1ère étape :

Adsorption de l'EDA à la surface de l'électrode métallique, probablement par liaison hydrogène entre NH_2 et d'éventuels atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle fixés à la surface du métal. Cela est schématisé ainsi :



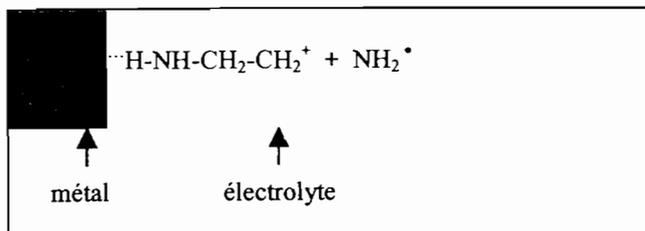
2ème étape : départ d'un électron .



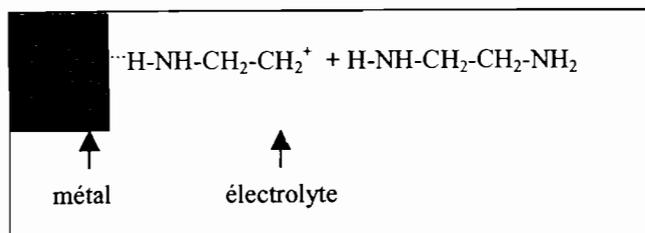
⁴ Allinger - Chimie

de la Matière Tome II, Mc Graw-Hill (1980) 602- 603

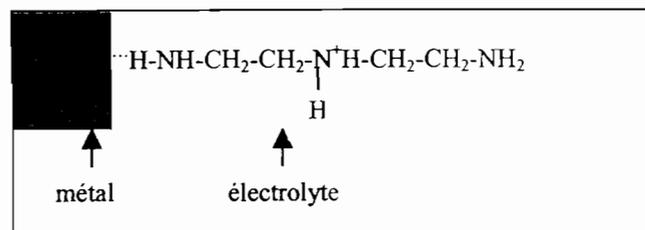
3ème étape : coupure de la liaison C-N.



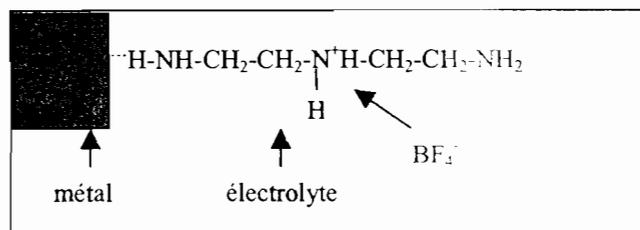
4ème étape : attaque d'une molécule d'EDA par le carbocation primaire précédent. Ce carbocation très réactif est attaqué par l'atome d'azote riche en électrons.



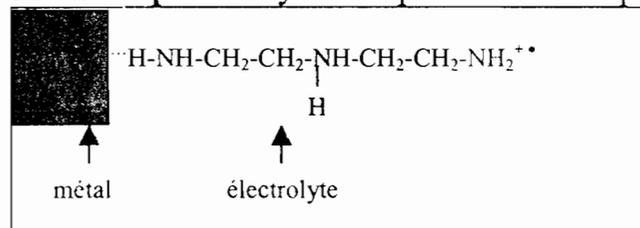
pour donner :



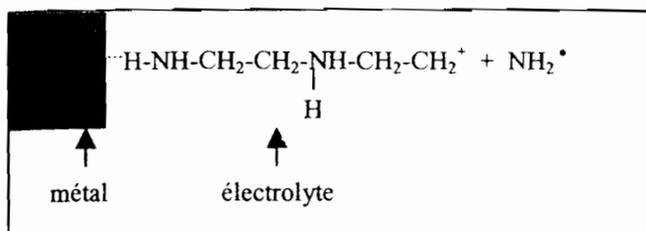
Remarque: Le proton fixé sur l'atome d'azote peut aller sur les molécules de solvant ou attirer un anion :



5ème étape : l'oxydation peut continuer par l'azote terminal.

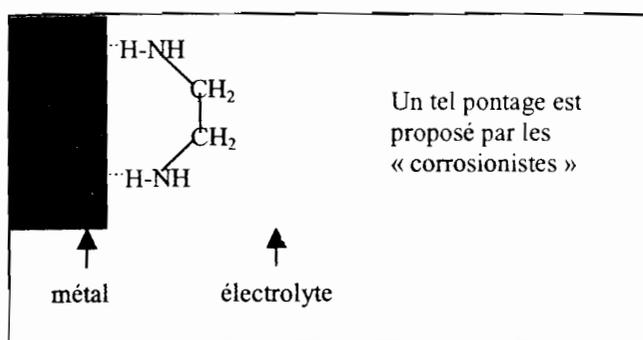


6ème étape : réarrangement/coupage du radical, voir 3ème étape.

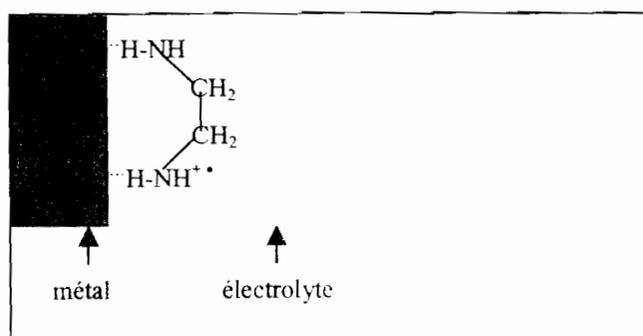


Remarques :

Nous pourrions imaginer que l'adsorption initiale de l'EDA se fasse par un double pontage surface du métal/atomes d'azote. Un tel pontage est proposé par "les corrosionistes".



La première étape d'oxydation conduirait au composé :



Etant donné que la surface métallique est probablement déficitaire en électrons donc chargée positivement, une rupture de la liaison entre la surface métallique et l'atome d'azote chargé positivement (désigné par la flèche) serait possible. Nous retrouverions alors le schéma proposé précédemment.

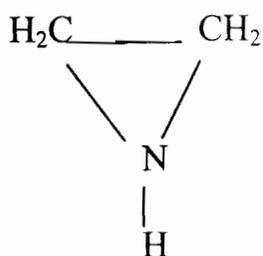
Le radical $N^{\bullet+}H_2$ (précurseur de l'hydrazine) peut s'oxyder très aisément aux potentiels auxquels l'électrode est soumise. Cela expliquerait le nombre élevé d'électrons :



Dans cette réaction, on note un faible dégagement d'azote.

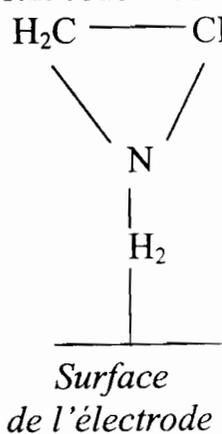
AUTRE MECANISME DE SYNTHÈSE DE LA PEI

Un autre mécanisme possible, compte tenu de la basicité du milieu, basicité peu favorable à la stabilisation des carbocations primaires, est le passage par l'aziridine, amine cyclique ou son cation dérivé. Il faut noter qu'envisager que le carbocation primaire puisse réagir avant de se réarranger n'est pas à exclure étant donné la présence de molécules d'EDA en excès dans son environnement. L'aziridine a comme formule :



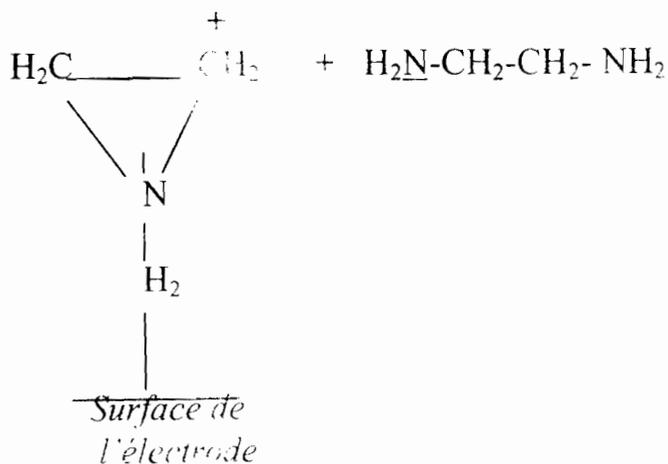
L'aziridine est le nom de l'éthylèneimine, le monomère du polyéthylèneimine.

Le carbocation adsorbé correspondant à la troisième étape, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$, se réarrangerait sous la forme :



Il faut noter que par calcul *ab initio*, on obtient comme composé stable l'aziridine.

Ce carbocation attaquerait une molécule d'EDA en excès pour donner :



Influence de l'eau

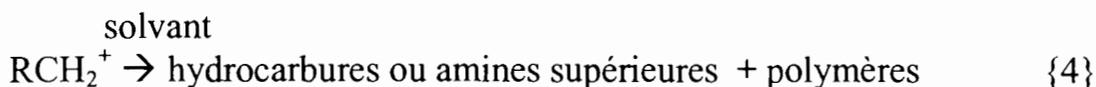
Le mécanisme que nous avons proposé plus haut est, rappelons le, le suivant :



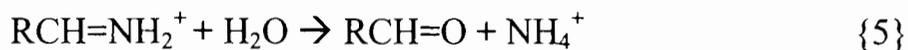
Nous avons signalé qu'une réaction concurrente pouvait être²⁷ alors:



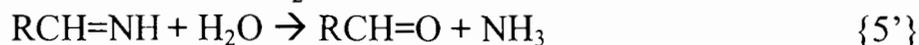
suivie de²⁰:



En raison de la présence d'humidité, d'autres réactions conduisant aux aldéhydes et à l'ammoniac doivent être prises en compte²⁰:



Ou, après déprotonation de $\text{RCH}=\text{NH}_2^+$:

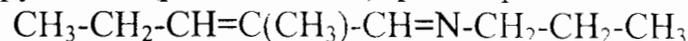


Cet aldéhyde $\text{RCH}=\text{O}$ peut se condenser avec une molécule d'EDA en excès :



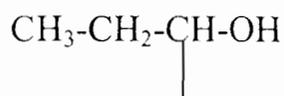
(Ce dernier composé est une azométhine. La liaison $-\text{HC}=\text{N}-$ est facile à réduire, mais difficile à oxyder).

Il a été signalé dans le cas de l'oxydation électrochimique d'une amine, la *n*-propylamine (primaire donc) que les produits formés sont entre autres :



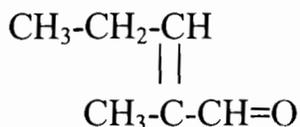
qui résulte donc de l'action du propionaldéhyde sur un excès de *n*-propylamine pour produire une azométhine qui, à son tour, se condense pour former le méthyl-2-pentenal-2-propylamine précédent. On aurait formation de :

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ qui se crotoniserait ensuite avec lui-même, grâce à l'hydrogène en α :

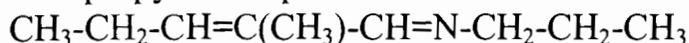




Pour donner après déshydratation :



C'est-à-dire $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH=O}$ qui peut se condenser avec un excès de *n*-propylamine pour donner :



Ces réactions nécessitent peu d'eau puisque celle-ci est régénérée.

Nous constatons que si ces réactions se produisaient elles entraîneraient un rapport :

$\frac{\text{nombre d'atomes C}}{\text{nombre d'atomes N}}$ très élevé, ce qui n'est pas le cas.

Autres mécanismes possibles

Il est mentionné plus haut que le mécanisme débute par :



On passe par le composé radicalaire :

$\text{RCH}_2\text{N}^{\bullet}\text{H}$ (qui devient $\text{RC}^{\bullet}\text{H}\text{NH}_2$ dans l'équation ci-dessus).

On pourrait imaginer un couplage de radicaux qui conduirait à des hydrazines substituées.



Ce couplage n'a jamais été envisagé à ce jour par les chercheurs qui ont étudié l'oxydation des amines primaires³⁷. En effet ces hydrazines substituées sont aisément oxydables. Quant aux composés "azo" qui en découleraient par oxydation, ils ne sont connus qu'avec des substituants phényle. Un tel couplage occasionnerait la présence d'autant d'atomes d'azote que d'atomes de carbone.

IV.4. Oxydation de l'EDA

Quand une molécule d'EDA s'oxyde :

* il y aurait départ de NH_2^\bullet , qui s'oxyderait ultérieurement, d'où perte de poids de l'électrode par rapport au calcul du nombre d'électrons effectué comme si l'EDA se "déposait en couches successives",

* NH_2^\bullet s'oxyderait en azote et protons d'où surconsommation d'électrons,

* il y a apparition de carbocations primaires très réactifs qui sont attaqués immédiatement sur les molécules d'EDA en excès et plus précisément par un atome d'azote des molécules d'EDA, avec apparition d'un atome d'azote disubstitué et protoné,

* la possibilité de fixation des anions issus du sel de fond sur les atomes d'azote protonés n'est pas à exclure; elle entraînerait ainsi un surcroît de masse.

* l'encombrement stérique du groupement amine peut être responsable de la non réactivité observée du 1,2-DAP ou du N-MEDA, etc., on aurait ainsi une polymérisation en un produit qui est tout à fait semblable à la PEI, polyéthylènimine (PEI).

Quant au nombre élevé d'électrons impliqués lors de l'oxydation par molécule d'EDA :

Nous avons montré la mise en jeu de 10,6 électrons et 5,9 électrons avec l'électrode de la microbalance à quartz recouverte respectivement d'or et de Pt. Cela engendre un accroissement de masse de l'électrode.

La forte valeur du nombre d'électrons peut provenir :

- * de l'oxydation d'impuretés,
- * de la présence d'eau qui, impliquée dans les réactions, conduit à des produits solubles (qui peuvent éventuellement continuer à s'oxyder),
- * de celle du radical NH_2^\bullet (deux électrons par radical),
- * de la perte de masse due au départ de NH_2^\bullet qui diminue le nombre de moles de EDA impliquées (x) dans la réaction électrochimique. Cette perte de masse est supérieure à 25%.

Remarque : S'il y avait fixation d'anions sur le produit de polymérisation, il devrait y avoir augmentation de masse de l'électrode, de même que n_d . Le nombre d'électrons devrait aussi diminuer. Dans notre cas, la fixation d'anions doit rester négligeable.

IV.5. Nature du polymère

Le polymère déposé à partir de l'EDA semble avoir une composition analogue (voire une composition identique) à celle de la polyéthylènimine (PEI) linéaire polycristalline : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$.

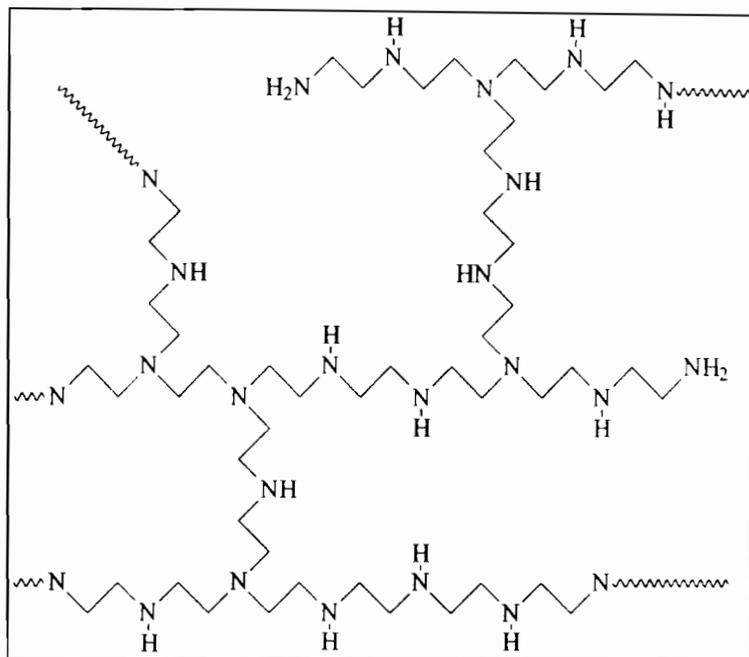


Figure II.22 : Polyéthylènimine (PEI)

Actuellement la PEI est fabriquée industriellement par polymérisation du monomère aziridine par synthèse organique selon le mécanisme mis en évidence par Dick en 1970⁵.

Nos travaux montrent qu'il est possible de synthétiser la molécule de polyéthylènimine par voie électrochimique.

L'identification de ce polymère déposé par voie électrochimique sur une électrode semiconductrice de Si de type p <100> a été effectuée au moyen de la spectrométrie Infra Rouge par réflectométrie dans le but de confirmer nos résultats.

Le principe de la mesure consiste à envoyer un rayon incident laser sur la cible qui est Si (p) anodisé. Le rayon réfléchi correspondant est reçu sur un capteur et analysé au moyen d'un microscope électronique conventionnel.

⁵ C. R. Dick and G. E. Ham *J. Macromol. Sci. Chem.*, Vol. A4 n° 6 (1970) 1301-1314

Le spectre correspondant est présenté à la figure II.23.

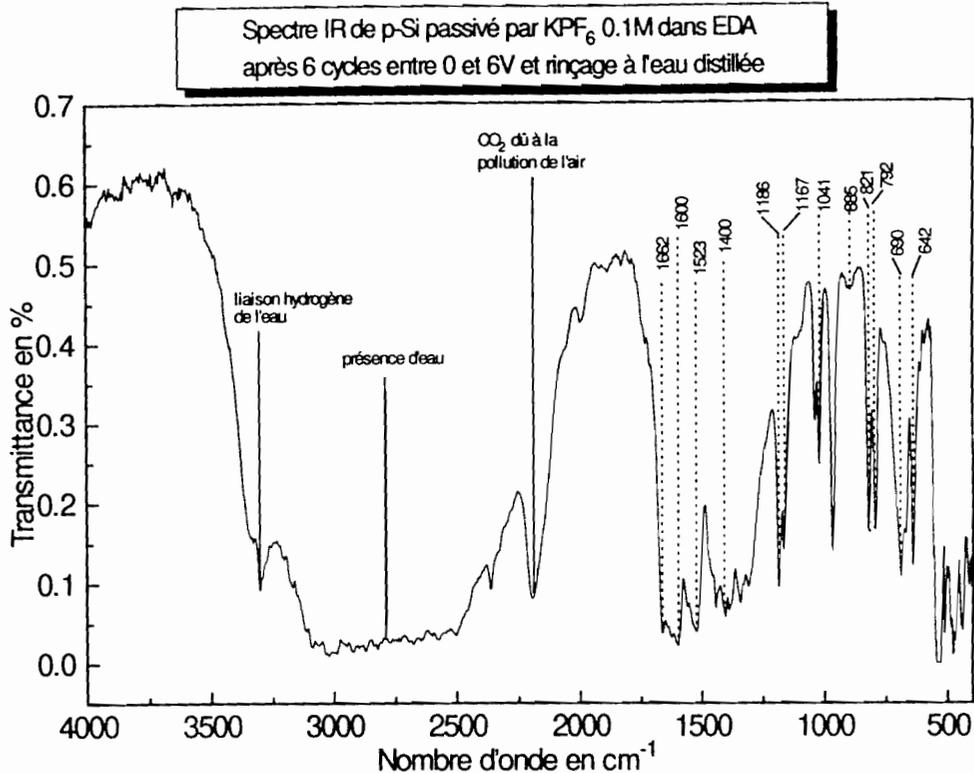


Figure II.23 : Polyéthylènimine (PEI) par Spectrométrie IR

La structure de la PEI trouvée par nos expériences, a été comparée à celle de la molécule commercialisée par Aldrich (liquide, contenant de l'eau ?) dont le spectre est présenté à la figure II.24. Les spectres présentent des similitudes, l'un enregistré par réflexion diffuse sur Si, l'autre en pastille de KBr (produit Aldrich). On est donc enclin à penser que l'on obtient la PEI.

Par ailleurs une autre diamine a été étudiée et oxydée comme l'EDA, la DETA, et son spectre IR a été comparé à celui de la PEI linéaire achetée chez "Polyscience", voir figure II.25. On constate une réelle coïncidence des pics bien que leur intensité soit différente : cela est peut-être dû au fait qu'un spectre est tracé avec une pastille de KBr (PEI) et que l'autre est obtenu en réflexion diffuse (DETA). La DETA a une structure intéressante puisqu'elle comporte un azote secondaire. Le résultat de la polymérisation est donc bien la PEI linéaire polycristalline. L'azote secondaire ne joue aucun rôle lors de l'oxydation.

En conclusion, en s'appuyant sur les spectres de la DETA et de la PEI linéaire, on obtient bien très majoritairement de la PEI linéaire polycristalline.

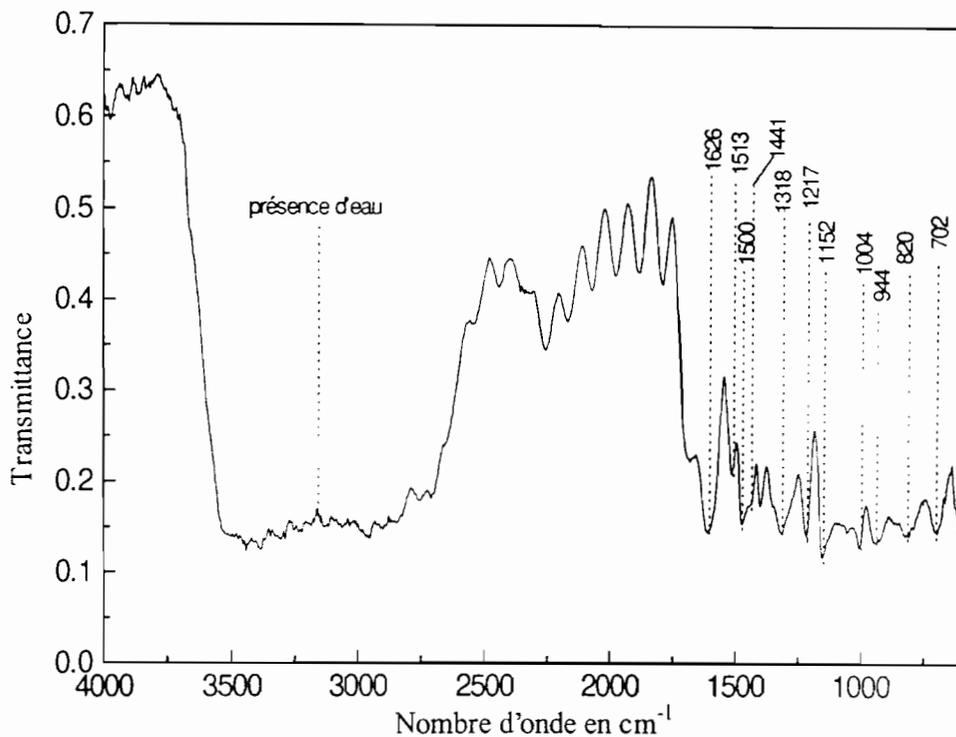


Figure II.24 : Spectre IR de la Polyéthylènimine (PEI) "Aldrich MW 25000"

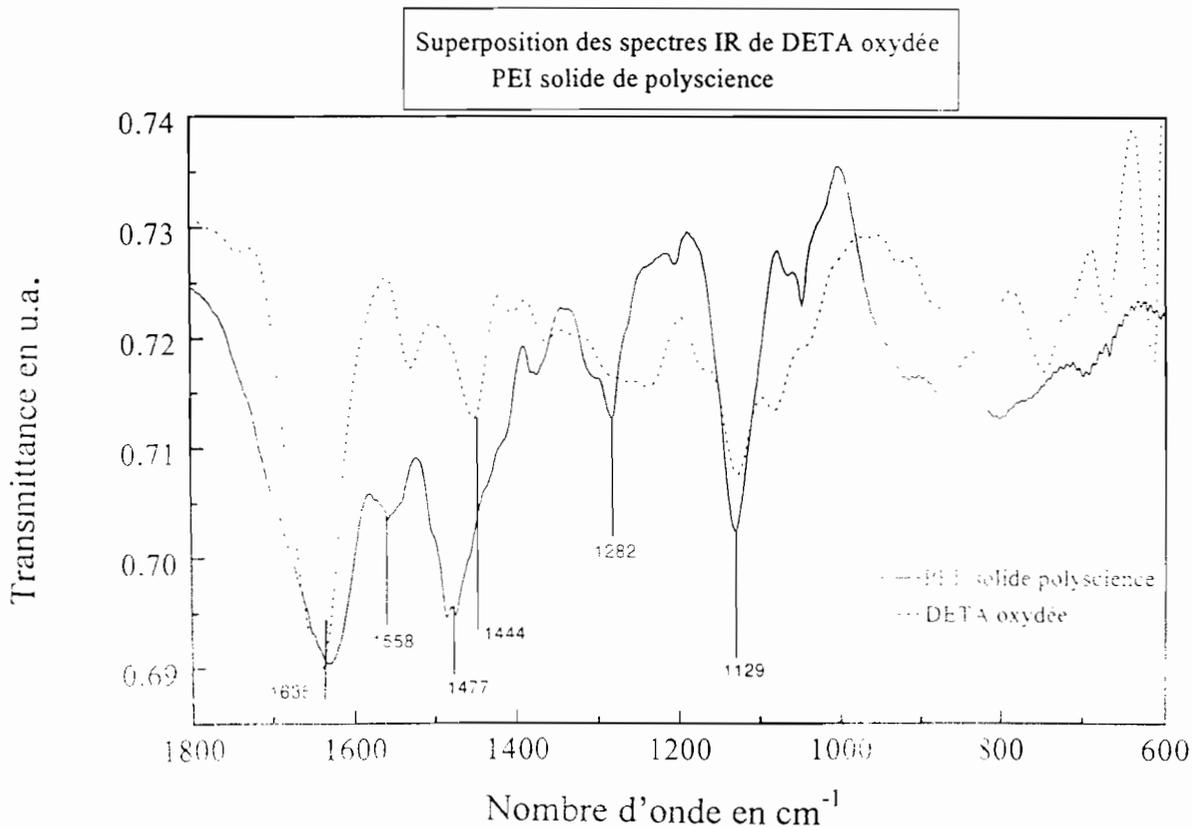


Figure I.25 Spectres IR de la DETA oxydée et de la polyéthylènimine (PEI) de la société "Polyscience"

CONCLUSION

La passivation des électrodes de Pt, Au, carbone vitreux et de FTO dans l'EDA et d'autres amines engendre la formation d'un polymère qui adhère fortement au matériau. Ce polymère est la polyéthylènimine.

a) Intérêts de cette passivation

L'étude sur les électrodes de Pt a montré l'intérêt des polarisations anodiques pour couvrir leur surface. Il serait intéressant de polariser des métaux oxydables à des potentiels anodiques dans l'éthylènediamine pure (ou d'autres amines pures) pour favoriser leur passivation. Le cas de l'aluminium montre que cela est réalisable.

Pour protéger les métaux contre la corrosion, l'immersion du fer dans des solutions aqueuses et acides d'EDA a déjà été testée³. Il ressort que la protection du fer liée au pouvoir d'adsorption n'est pas satisfaisante.

Dans ce chapitre, nous avons observé un comportement surprenant et original du Pt, Au, Al, du carbone vitreux et de FTO dans les diamines anhydres: le phénomène de passivation est important et inattendu par rapport aux résultats obtenus en milieu aqueux (pour le fer³ ou pour le platine⁶).

b) Perspectives

Les applications potentielles sont nombreuses et faciles à mettre en œuvre sur les électrodes conductrices.

La polyéthylènimine obtenue par la polymérisation de l'EDA engendre de nombreuses applications potentielles sur la PEI énumérées ci-dessous :

- Il est possible de protéger les surfaces conductrices contre la corrosion par simple passivation anodique. Cela nécessite uniquement de tremper le support dans l'électrolyte et de l'anodiser au delà de 1,5V / Ag/Ag⁺. Le double avantage est que la polyéthylènimine (PEI) est synthétisée et adsorbée directement à la surface de l'électrode en une seule étape par voie électrochimique douce. Ce qui éviterait de synthétiser la PEI puis de la dissoudre dans un solvant pour pouvoir tremper l'électrode et la recouvrir sans avoir une adhérence aussi bonne que par adsorption électrochimique.

⁶ G. Charlot et B. Trémillon, Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, Gauthier-Villars, 1962. Paris.

- Dans divers domaines, la société BASF, l'un des principaux fabricants mondiaux de PEI, propose son emploi de PEI pour renforcer l'adhésion entre plastiques ou surfaces métalliques et un revêtement.

- La PEI est une enzyme synthétique (synzyme pour "synthetic enzyme"). A ce titre, une électrode (métallique ou de préférence semi-conductrice) recouverte de PEI serait susceptible de détecter certains composés biochimiques spécifiques en vue de leur dosage. C'est le principe d'un biocapteur, élément important dans le développement sans cesse croissant des biotechnologies.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Herlem, C. Goux, B. Fahys, F. Dominati, A.-M. Gonçalves, C. Mathieu, E. Sutter, A. Trokourey, M. Pennau - *J. Electroanal. Chem.*, **435** (1997) 259-265
- [2] G. Charlot, B. Trémillon - *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus* Ed. Gauthiers - Villars, Paris (1963)
- [3] H. Fisher, U. Werk - *Korrosion* (1972) 445
- [4] G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales - *Electrochimica Acta*, **41** (1996) 1971-1980
- [5] S. N. R. Pakalopati, B. N. Popov, R. E. White - *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 1636-1643
- [6] S. K. Deb - *Appl. Optics Supp.* **3** (1969) 192
- [7] K. Hyodo - *Electrochimica Acta*, **39** n° 2 (1994) 265-272
- [8] A. Donnadiu - *Materials Science and Engineering*. **B 3** (1989) 185-195
- [9] F. G. Baucke - *Materials Science and Engineering*. **B 10** (1991) 285-292
- [10] B. W. Faughnan, R. S. Crandall - *Display Devices*. Ed. J. L. Pankove (Springer, Berlin) (1980) p. 181
- [11] M.A. Habib, S. P. Maheswari - *J. of Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 44-50
- [12] J. Livage - *Solid State Ionics*, **50** (1992) 307-313
- [13] M.S. Khan, K. A. Khan, W. Estrada, C. G. Granqvist.-. *J. Appl. Phys.* **69** n°5 (1991) 3231-3234
- [14] Z. M. Jarzebski, J. P. Marton - *J. Electrochem. Soc.*, **123** n° 7 (1976) 199 C-205 C
- [15] M. Mastragostino, C. Arbizzani, P. Ferloni, A. Marinangeli. - *Solid State Ionics*. **53** (1992) 471-478
- [16] B. Trémillon - *Electrochimie analytique et réactions en solution Tome 2: Réactions et méthodes électrochimiques*. Edition Masson (1993)
- [17] R. Schumacher - *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 329-343
- [18] D.A. Buttry - *Applications of the quartz crystal microbalance to electrochemistry*. 17 of Marcel Dekker Inc. New York (1993)
- [19] S. Bruckenstein, M. Shay - *Electrochimica Acta*. **30** n° 10 (1985) 1295-1300
- [20] R. M. Ortega-Borges - *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI*. (1994)
- [21] C. Wei, K. Rajeshwar - *J. Electrochem. Soc.*, **140** n° 8 (1993) L 128-L 130
- [22] M. Seo, K. Yoshida, H. Takahashi, I. Sawamura - *J. Electrochem. Soc.* **139** n° 11 (1992) 3108-3111
- [23] M. R. Deakin, O. R. Melroy - *J. Electrochem. Soc.*, **136** n° 2 (1989) 349-352

- [24] J. F. Yan, T. V. Nguyen, R. E. White - *J. Electrochem. Soc.*, **140** n° 3 (1993) 733-742
- [25] A. Khalil, P. Sassi, C. Colin, C. Meignen, C. Garner, C. Gabrielli, M. Keddam, R. Rosset - *Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par électrogravimétrie au moyen d'une microbalance à quartz*. C.R.Acad. Sci. Paris t. 314, Série II, (1992) 145-149
- [26] C. Wei, N. Myung, K. Rajeshar - *J. Electroanal. Chem.*, **347** (1993) 223-235
- [27] K. Fujita, K. Matsuda, S. Mitsuzama - *Chem. Soc. Jap.*, **65** n° 8 (1992) 2270-2271
- [28] G. Jouve, C. Severac - *Métallographie et Techniques d'analyse Chapitre 8: Spectroscopie et photoélectrons X*, (1994) 15-26
- [29] J. Grimblot - *L'analyse de Surface des solides par spectroscopies électronique et ionique*. Ed. Masson (1995)
- [30] A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana - *Analytical Chemistry*, **49** n° 8 (1977) 1228-1235
- [31] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben - *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*,. Ed. Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics Division. Etats-Unis (Minnesota) (1992)
- [32] J. P. Eberhart - *Analyse structurale et chimique des matériaux*,. Ed. Dunod (1989)
- [33] A. Hamelin, - *J. Electroanal. Chem.* **407** (1996) 1-11 et 13-21
D. Chu, S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1995) 1170-1173
- [34] R. N. Hammer, J. J. Lagowski, - *Analytical Chem.*, **34** (1962) 597-600
- [35] G. Herlem et al. - *Electrochimica Acta.*, **41** (1996) 89-93
- [36] J. Badoz-Lambling, M. Herlem - *Bul. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 90
- [37] C. K. Mann, K. K. Barnes - *Electrochemical Reactions in nonaqueous systems. Chapitre 8*. Marcel Dekker, Inc. New York (1970) 271
- [38] Allinger - *Chimie Organique Tome II*, Mc Graw-Hill (1980) 602- 603
- [39] C. R. Dick and G. E. Ham - *J. Macromol. Sci. Chem.*, **Vol. A4** n° 6 (1970) 1301-1314
- [40] G. Charlot et B. Trémillon, -*Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris 1962

CHAPITRE III

POLYETHYLENIMINE : CARACTERISATIONS ET APPLICATIONS

PLAN DU CHAPITRE III

INTRODUCTION

I. POLYETHYLENIMINE

I.1. Synthèse

I.1.1. Méthode de Kern et Breinsen

I.1.2. Méthode de Dick

I.1.3. Méthode de Saegusa

I.1.4. Méthode de l'oxydation électrochimique de l'éthylènediamine

I.2. Domaines d'application de la PEI

I.2.1. Utilisation de la PEI comme polymère complexant

I.2.2. Utilisation de la PEI comme résine chélatante

II. CAPTEURS

II.1. Différents types de capteurs

II.1.1. Capteurs physiques

II.1.2. Capteurs physico-chimiques

II.2. Caractérisations physico-chimiques des couches de polymères formées à partir de l'EDA

II.2.1. Principe de l'impédancemétrie

II.2.2. Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)

II.2.3. Principe de la microscopie à effet de force atomique (AFM)

II.3. PARTIE EXPERIMENTALE

II.3.1. Montage en impédancemétrie

II.3.2. Schéma de principe du MEB

II.3.3. Schéma de principe de l'AFM de contact

II.3.4. Procédure expérimentale de l'anodisation des électrodes

II.3.4.1. Anodisation

II.3.4.2. Mesures de ddp

III. RESULTATS

III.1. Evolution du courant au cours de l'anodisation

III.2. Concentrations des ions cuivriques

III.3. Concentrations des ions Ni^{2+}

III.4. Constante d'équilibre

III.4.1. Détermination de E_0

III.4.2. Cas de Cu^{2+}/Cu

III.4.3. Cas de Ni^{2+}/Ni

- III.5. Action des protons sur la surface d'électrode anodisée
- III.6. Résistivité de la couche de polymère
 - III.6.1. Voltampérométrie et électrogravimétrie sur Pt poli
 - III.6.2. Impédancemétrie sur Pt recouvert de PEI
- III.7. Observations par microscopies du polymère
 - III.7.1. Observation par MEB
 - III.7.2. Observation par AFM en mode " tapping "
- III.8. Influence de la phtalocyanine de cobalt dans l'EDA
 - III.8.1. Avec Au poli
 - III.8.2. Avec Pt poli
- III.9. Protection du Silicium poreux par un dépôt de polymère

IV. INTERPRETATION

- IV.1. Conductivité de la PEI
- IV.2. Exploration de la surface de l'électrode anodisée
- IV.3. Adsorption des ions métalliques par la PEI
- IV.4. Compétition entre l'oxydation de Cu (0) et le dépôt de polymère
- IV.5. Réponse de la PEI vis-à-vis des protons
- IV.6. Influence de la phtalocyanine de cobalt sur le polymère déposé
- IV.7. Luminescence de Si poreux anodisé dans l'EDA

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Introduction

Les poly(alkylamines) suscitent depuis une quinzaine d'années un grand intérêt tant sur le plan fondamental qu'industriel. Cet intérêt repose, en grande partie, sur la forte réactivité des fonctions amines qu'elles portent. En outre, ces fonctions amines permettent, par des réactions chimiques appropriées, d'aboutir à de nouveaux polymères extrêmement variés, pouvant être utilisés dans des domaines tels que la catalyse, la chromatographie liquide, la chélation de métaux ou la dépollution.

Parmi ces polyamines, les plus connues et les plus étudiées sont les polyéthylènimines.

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les différents modes de synthèse et les domaines d'application de la polyéthylènimine. Ensuite la caractérisation de ce polymère par diverses techniques d'exploration de surfaces modifiées et son comportement vis-à-vis des ions de quelques métaux lourds, de substances chélatantes et surtout des protons fera l'objet de la deuxième partie. Enfin, nous conclurons par l'utilisation de la polyéthylènimine comme capteur et dégagerons les perspectives sur les nouveaux usages de la PEI en association avec des enzymes pour obtenir les biocapteurs.

I. POLY(ETHYLENIMINE)

I.1. Synthèse

La Polyéthylèneimine en abrégé P.E.I. est un polymère de l'éthylèneimine. Elle est obtenue par plusieurs méthodes parmi lesquelles nous présentons les plus significatives.

I.1.1. Méthode de W. Kern et E. Breineisen

La polymérisation est effectuée à partir de l'éthylèneimine ou aziridine en présence de gaz carbonique avec addition de petites quantités de chlorure d'alcoyle comme catalyseur. La masse macromoléculaire paraît assez faible (1000 à 2000)¹.



La P.E.I. est obtenue par d'autres méthodes relativement récentes.

I.1.2. Méthode de Dick

La Polyéthylèneimine (P.E.I) est obtenue par polymérisation cationique du monomère éthylèneimine ou aziridine. Le monomère se polymérise facilement sous l'action d'acides (chlorhydrique, sulfurique ou phosphorique) qui permettent d'ouvrir le cycle. Le mécanisme de la polymérisation est décrit ci-dessous (Figure III.1). Les différents points clés du mécanisme ont été établis par Dick en 1970².

La vitesse de polymérisation est élevée et les PEI obtenues peuvent avoir des masses moléculaires relativement élevées. En présence d'amines telles que l'allylamine, l'éthanolamine, l'éthylènediamine ou la benzylamine dans le milieu réactionnel, il a observé que les rendements de polymérisations sont meilleurs et que les polymères synthétisés ont une masse encore élevée².

¹ W. Kern et E. Brenneisen - *J. Prakt. Chem.*, **159** (1941)

² C. R. Dick and G. F. Ham - *J. Macromol. Sci. Chem. A* (1970) 1301-1314

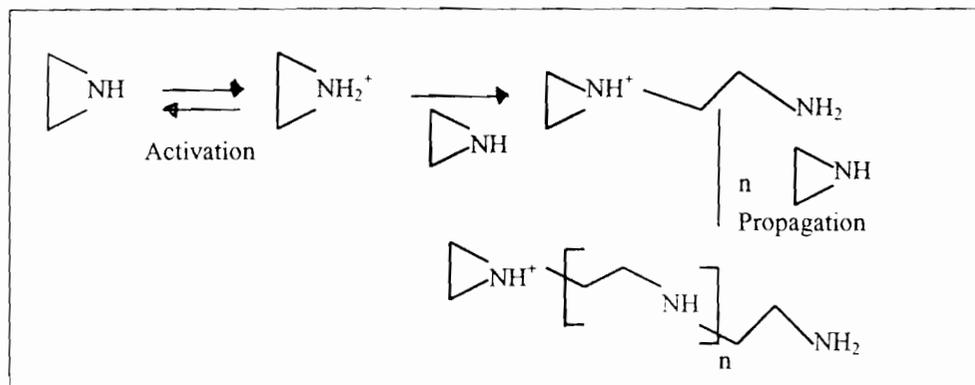


Figure III.1: Mécanisme réactionnel de la polymérisation de l'éthylènimine (Dick, 1970)

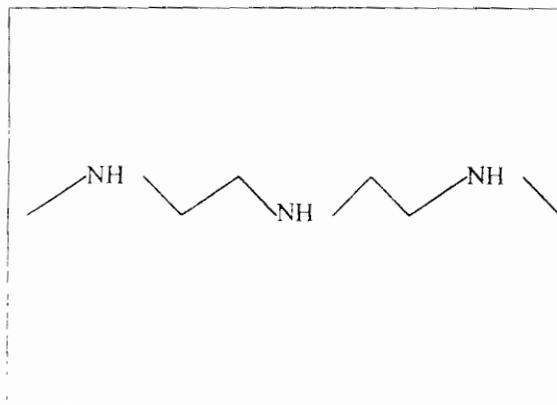
La PEI synthétisée par Dick contient:

- * 25% d'amines primaires
- * 50% d'amines secondaires
- * 25% d'amines tertiaires

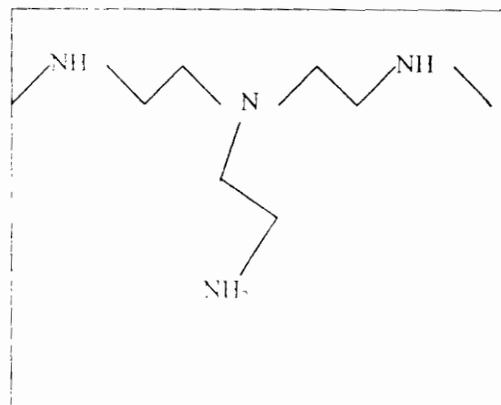
Elle se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 50% en poids et a une masse moléculaire de 50 000 à 60 000. Elle est commercialisée par la Société Aldrich.

Il existe deux formes de PEI (Figure III.2):

- * la chaîne linéaire (PEI-l)
- * la chaîne branchée (PEI-b).



PEI-linéaire



PEI-branchée

Figure III.2: Structures de la Polyéthylènimine

I.1.3. Méthode de Saegusa

Il existe une autre méthode de préparation de la PEI décrite dans la littérature^{3,4,5}. En effet, Saegusa a proposé, en 1972, la synthèse de la PEI à partir de la polymérisation cationique de la 2-oxazoline (Figure III.3). La poly(N-formyléthylèneimine) obtenue est alors hydrolysée pour donner des PEI-I de faibles masses. La linéarité des polymères a été montrée par diffraction des RX, spectroscopies IR et RMN^{6,7}.

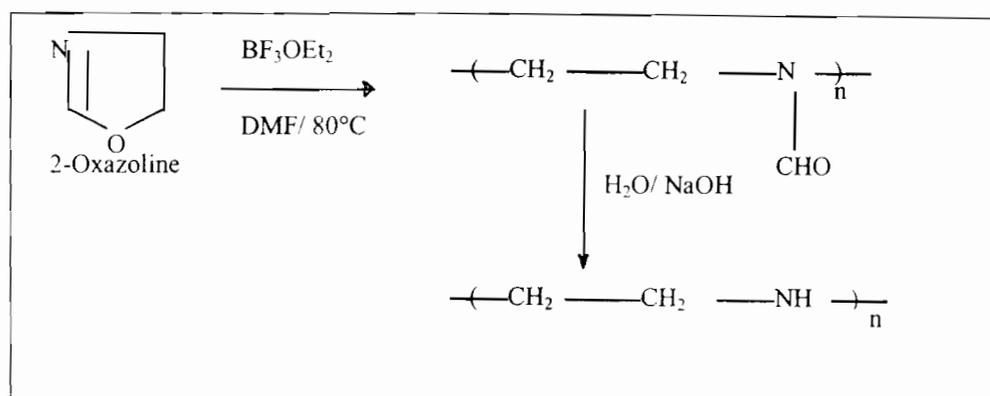


Figure III.3 : Synthèse de la PEI-linéaire

I.1.4. Méthode de l'oxydation électrochimique de l'éthylènediamine

Une nouvelle méthode de préparation de polymères du même type ou analogue à la PEI a été expérimentée dans ce travail. Il s'agit d'anodiser un métal ou tout matériau conducteur (semiconducteur éventuellement) en présence de polyamines pures ou en mélanges, rendues conductrices par un sel, comportant au moins deux groupements amines primaires en α .

Le dépôt de couches minces de polymères très adhérentes et d'épaisseur contrôlée obtenues à partir de l'éthylènediamine (EDA) semble avoir une

³ T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii - *Polym. J.*, Vol.3 n° 1 (1972) 105-109

⁴ T. Saegusa and S. Kobayashi - *Macromolecular Synthesis*, Ed. J. A. Moore Vol. 9 (1985) 57-59

⁵ T. Saegusa and S. Kobayashi - *In Polymeric amines and amine derivatives* (G. Odian, Ed., Interscience Publishers (Pergamon) (1984)

⁶ R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Kataoka and S. Saito - *Vib. Spectrosc.*, Vol. 16 n° 6 (1987) 849-853

⁷ A. Zubov, M. Vijaya Kumar, M. N. Maesterova and V. A. Katsyub - *J. Macromol. Sci. Chem.*, Vol. A 13 n° 1 (1979) 111-131

composition analogue (voire identique) à celle de la PEI. (Voir chapitre II).

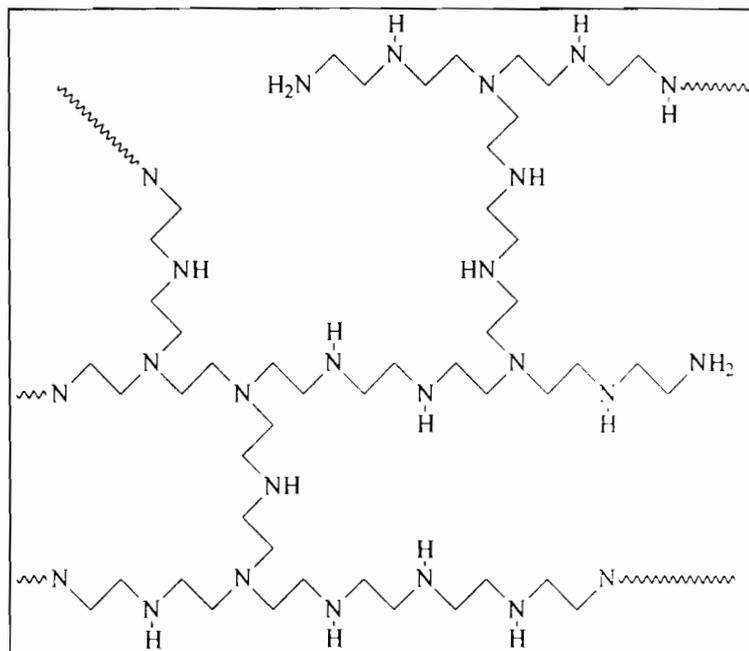


Figure III.4 : Polyéthylènimine (PEI)

Rappelons que la spectroscopie IR par réflectométrie a permis de comparer la PEI que nous avons synthétisée (Figure III.5) à celle commercialisée par “Aldrich” (figure III.6) et celle de “Polyscience”(Figure III.7).

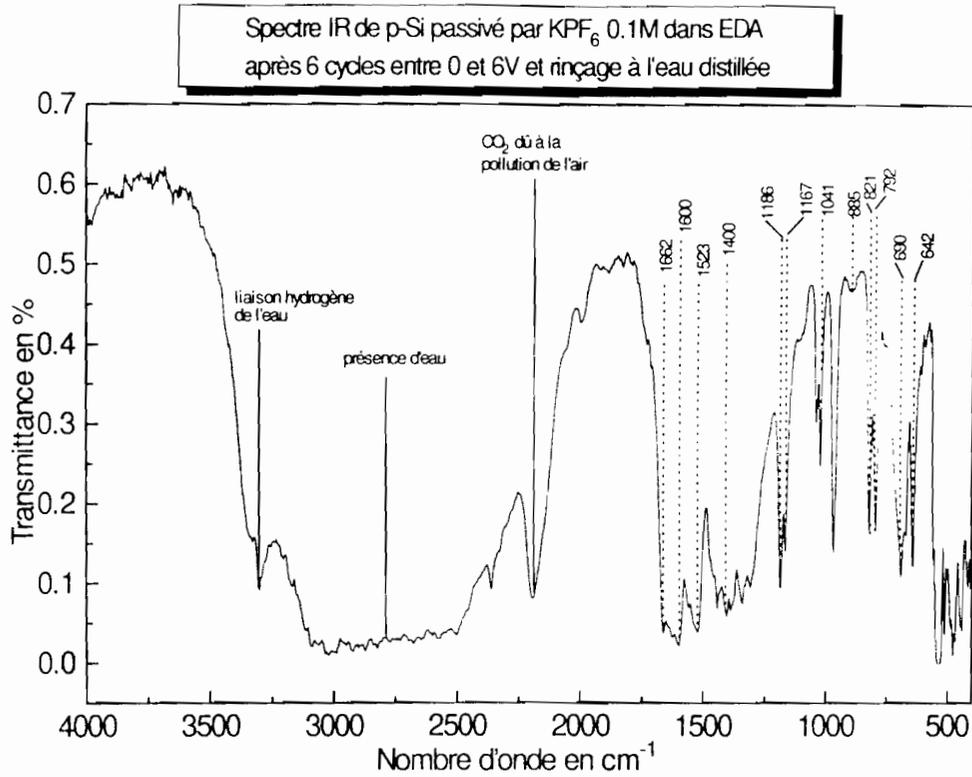


Figure III.5 : Polyéthylènimine (PEI) par Spectrométrie IR

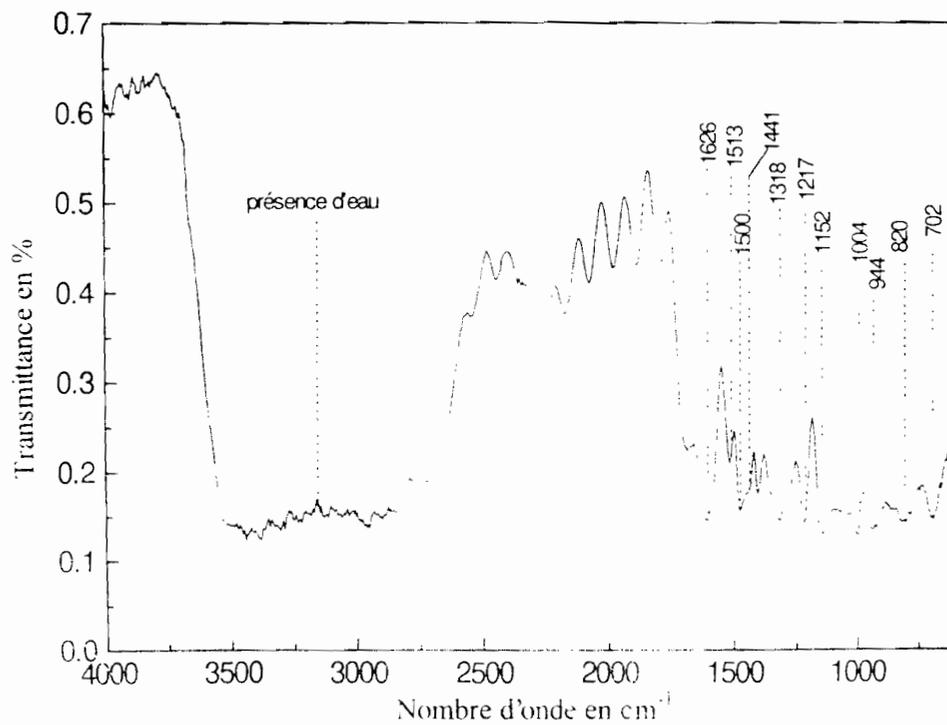


Figure III.6 : Spectre IR de la Polyéthylènimine (PEI) " Aldrich MW 25000

En référence aux spectres IR des formes cristalline et amorphe de la PEI (Annexe III.A)⁸, et surtout du film de polymère déposé par oxydation d'un solvant obéissant aux mêmes critères de passivation que l'EDA (DETA) (Figure III.7), nous pouvons affirmer que le polymère synthétisé est la Polyéthylènimine probablement du type polycristallin.

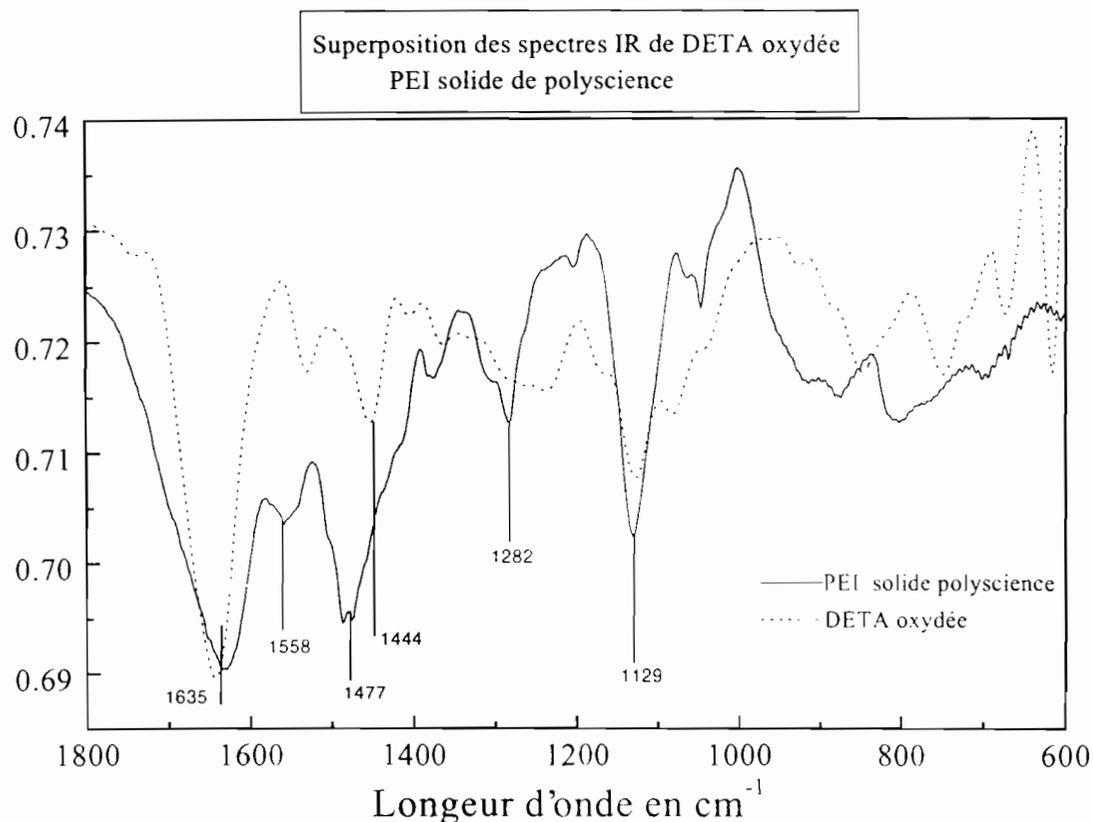


Figure III.7 : Spectres IR de la DETA oxydée et de la polyéthylènimine (PEI) de "Polyscience"

⁸ T. Saegusa, H. Heda and H. Fujii - *Macromolecules* Vol. 5 n° 1(1972)108

I.2. Domaines d'application de la PEI

Comme toutes les poly(alkylamines), la PEI est très étudiée en tant que polyélectrolyte. Les études ont porté essentiellement sur la tacticité, la conformation et le comportement de cette polybase dans différents milieux (pH, sels...).

Parmi les nombreux domaines impliquant ce composé, notre choix s'est porté sur la complexation et la chélation.

I.2.1. Utilisation de la PEI comme polymère complexant

La PEI fait partie de ces poly(alkylamines) qui peuvent complexer par exemple la majorité des métaux en créant des liaisons datives entre les orbitales vacantes du métal et les doublets libres présents sur les atomes d'azote.

Les ions métalliques ayant fait l'objet d'études sont les ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} et UO_2^+ . Les propriétés complexantes de ces métaux avec les polyéthylèneimines linéaires (PEI-l) ou branchées (PEI-b) ont été examinées quantitativement à l'aide des techniques viscosimétrique, potentiométrique et spectrophotométrique^{9,10,11}.

Les études montrent que la PEI-b présente les complexes les plus stables. La capacité de complexation varie dans le sens PEI-b > PEI-l¹².

Une autre étude sur la PEI a montré que cette polybase possède des propriétés complexantes plus importantes que les acides polycarboxyliques et l'acide poly(acrylique). La complexation de la PEI avec différents métaux en solution a montré que les complexes les plus stables sont obtenues avec Cu^{2+} . Puis viennent les ions Ni^{2+} et enfin Zn^{2+} ¹³.

I.2.2. Utilisation de la PEI comme résine chélatante.

La PEI tout comme les polyamines modifiées peuvent, également, être utilisées sous formes insolubles, réticulées. Ces résines sont alors utilisées dans des domaines tels que la chromatographie liquide, la chélation de métaux ou la dépollution.

⁹ Ferruti and R. Barvceci - *Polym. Sci.* Vol. n° 58 (1984) 55-92

¹⁰ S. Kobayashi, K. Hiroishi, S. Takahashi and T. Saegusa - *Macromolecules* Vol. 20 n° 7 (1987) 1496-1500

¹¹ A. Bekturov, S. E. Kudaberger et G. M. Zhaimina, Y. P. Saltykov and B. Y. Pelmstein - *Makromol. Chem., Rapid Commun.* Vol. 7 (1986) 333-343

¹² H. Tbal, D. Le Maguer, J. Nouvellet, J. Delporte and M. Morecellet - *React. Polym.* Vol. 17 (1992) 207-217

¹³ C. Chang, D. D. Muccio, J. S. Pierrucci, C. Chen and C. G. Overberger - *Macromolecules*. Vol. 19 n° 3 (1986) 913-916

La PEI forment des résines en présence d'agents réticulants de type diépoxydes ou diisocyanates et des molécules telles que le chlorure d'allyle ou le chlorure d'éthylène. Ces résines se sont avérées capables de piéger des métaux ^{14,15}.

Kobayashi a préparé des résines à partir de la PEI-b. Il a étudié la capacité de ces résines à complexer l'ion UO_2^+ présent dans l'eau de mer de même que différents facteurs tels que le pH et la concentration en sels pouvant influencer le gonflement de ces gels ¹⁶.

Il a montré que les propriétés chélatantes des résines à base de la PEI-b vis-à-vis des ions métalliques tels que Cu^{2+} et Ni^{2+} sont très importantes ¹⁷. De plus, les résines à base de PEI réticulée en présence de poly(styrène) chlorométhylé présentent de fortes interactions avec les ions Hg^{2+} , Cd^{2+} et Pd^{2+} .

L'épichlorhydrine polymérisée et réticulée en présence de PEI forme des membranes capables de piéger des métaux ¹⁸.

Dans le cadre du traitement des eaux contaminées, l'adsorbant le plus utilisé pour les composés organiques aromatiques ou les métaux lourds est le charbon actif.

Il est bien adapté à l'adsorption de composés organiques dissous et a une capacité d'adsorption importante. Cependant, il présente l'inconvénient d'avoir une cinétique d'adsorption lente qui limite son efficacité à fort débit. En outre, il est parfois difficile à régénérer.

Il a été procédé alors à la préparation de matériaux adsorbants et chélatants constitués d'une matrice de silice enrobée d'une couche de polymère porteur de fonctions amines. La couche de polyamine apporte les propriétés de chélation et réduit la sensibilité de la silice vis-à-vis d'agents agressifs tels que les pH très basiques¹⁹.

La PEI tout comme les poly(alkylamines) sous formes solubles ou insolubles ont donc des propriétés chélatantes et complexantes très intéressantes

¹⁴ S. Kobayashi, H. Shirasaka, K. D. Suh and H. Uyama - *Polym. J.*, Vol. 22 n° 5 (1990) 442-446

¹⁵ S. Kobayashi, T. Tanabe, T. Saegusa and F. Mashio - *Polym. Bull.*, Vol. 15 (1986) 339-343

¹⁶ B. Martel and Morcellet. - *J. Applied Polym. Sci.* Vol. 51 (1994) 443-451

¹⁷ C. J. Bloys Van Trelong and A. J. Staverman - *J. Royal Netherlands Chem. Soc.* Vol. 93 n°6 (1974) 171-178

¹⁸ L. Janus - *Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.* (1991)

¹⁹ G. Crini - *Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.* (1995)

car certaines études ont montré que la fixation de ligands sur la PEI peut encore accroître ces propriétés.

Dans le but d'améliorer la fixation d'une cellule de culture et de stabiliser la croissance de cette cellule, il a été opéré une combinaison d'un facteur d'adhésion de ladite cellule et de la PEI, molécule positivement chargée du fait de la présence des amines primaires, secondaires ou tertiaires ou même des sels quaternaires²⁰.

La PEI et/ou le facteur d'adhésion de cellule peuvent être liés de façon covalente à la surface d'appui.

Aussi, la PEI ou le facteur d'adhésion de la cellule ou tous les deux peuvent être pourvus dans la forme d'un enduit stable lié de façon non covalente autour de la surface de support.

Ce support peut avoir la forme d'un microporteur et peut être fabriqué avec du polystyrène ou du polypropylène²¹.

De même, la PEI couplée de façon covalente avec un groupement hydrophobe permet de fixer sur une surface plastique une membrane d'une paire agglutinante en bioaffinité dans le cadre des essais d'immunologie²².

II. CAPTEURS

Depuis toujours les procédés biotechniques, maîtrisés grâce à l'habileté des hommes, ont nécessité un suivi. Ces procédés sont imparfaitement contrôlés du fait d'une part de la structure hétérogène et complexe de la matière vivante influant donc sur la détection des variations à mesurer puis d'autre part de la faible accessibilité à la détermination des paramètres d'état, ou grandeurs caractéristiques de ces procédés, conséquence de la nature biologique du matériel exploité²³. Les autres raisons sont liées au manque de moyens de mesures adaptés, aux difficultés d'interprétation et enfin aux limitations dans l'utilisation des capteurs existants à cause des contraintes d'asepsie (stérilisation, nettoyage), de stabilité dans le temps et du respect des qualités alimentaire ou pharmaceutique des produits obtenus

²⁰ D. L. Clapper - *I. B. M. U. S. Patent Database*, 5512474 (1992)

²¹ F. V. Distefano and P. A. Macengie - *I. B. M. U. S. Patent Database*, 5261467 (1993)

²² P. H. Lau and D. E. Hockessin - *I. B. M. U. S. Patent Database*, 4952519 (1990)

²³ J. Boudrant, G. Corrieu, P. Coulet - *Capteurs et mesures en biotechnologie* - Ed. Tec Doc

Par ailleurs, une caractéristique importante des procédés biotechniques, parce qu'ils exploitent certaines potentialités du monde biologique, est de travailler dans des conditions douces mais également assez strictes. C'est le cas, par exemple, de la température ou du pH.

Les techniques de mesure et les capteurs vont aussi donner des informations sur l'évolution, la stabilité ou la maîtrise de la réaction dans le bioréacteur. Ces informations sont indispensables pour mettre en équation et proposer des cinétiques et modèles d'évolution des grandeurs caractéristiques du procédé ²⁴.

II.1. Différents types de capteurs

II.1.1. Capteurs physiques

Les capteurs physiques définissent l'environnement de la culture. C'est à partir de cet environnement que va s'établir la stratégie de contrôle spécifique du procédé ²⁵.

Parmi les capteurs physiques figurent les semiconducteurs²⁶. Les semiconducteurs étant très sensibles à la température peuvent être utilisés comme capteurs.

Les matériaux semiconducteurs sont une catégorie de solide intermédiaire entre les isolants et les conducteurs métalliques. A basse température, ils se comportent comme des isolants; lorsque la température s'élève, ils deviennent conducteurs. Le mode de conduction de ces substances est complexe mais peut être expliqué (Voir chapitre I).

Les électrons pouvant participer à la conduction du courant électrique, il s'agit à ce niveau d'un effet où la conductivité intrinsèque varie avec la température. Cet effet peut être exploité pour construire des capteurs thermiques²⁷.

II.1.2. Capteurs physico-chimiques

Les spécifications d'un tel capteur sont essentiellement relatives à la tenue à la stérilisation, au maintien de la stérilité et aux autres caractéristiques

²⁴ M. L. Sanderson *Instrumentation Reference Book*. Ed. B. E. Nolting. Butterworths (1988)

²⁵ H. Brauer - *Adv. Biochem. Eng.* **13** (1979) 86-119

²⁶ J. Buffle, C. Belmont and M. L. Tercier - *The Electrochemical Society, Inc., Proceedings*, Vol **97** - **19** (1997) 477-479

²⁷ W. Wroblewski, B. Mirzynska, Z. B. Ozka - *Chem. Anal.*, **41** (1996) 697

métrologiques classiques d'un capteur avec une importance accrue sur les aspects de stabilité long terme et de dynamique d'échelle²⁸. Les paramètres-clés à mesurer sont : le pH, l'oxygène, le CO₂ dissous, le potentiel d'oxydo-réduction, les ions ammonium...

Du fait de la nature des milieux biologiques et de leur contrainte de stérilité, les capteurs chimiques utilisés en biotechnologie doivent satisfaire à des critères sévères²⁹.

II.2. Caractérisations physico-chimiques des couches de polymères formées à partir de l'EDA

Si, comme nous le pensons, la couche passivante est un polymère analogue à la polyéthylènimine, ou PEI, les premières mesures nécessaires pour la caractériser sont des mesures simples d'adsorption d'ions aptes à accepter le doublet de l'azote : ions Cu²⁺, Ni²⁺ et surtout protons. On va utiliser des électrodes métalliques ou semiconductrices anodisées en milieu EDA pure, rincée puis mise en équilibre avec diverses solutions aqueuses contenant les cations nommés plus haut.

On pourra, peut-être, répondre à diverses questions telles que le polymère est-il très isolant, laisse-t-il pénétrer les cations avec leur contre-ion, indique-t-il un potentiel stable égal ou différent de celui des électrodes non anodisées et ainsi envisager toutes ses applications possibles.

Mais, avant toute réponse aux préoccupations évoquées, nous avons eu le souci de confirmer la mise en évidence du polymère déposé. La technique de mesure d'impédance (impédancemétrie) et celle de la microscopie de type à balayage électronique et celui à effet de force atomique ont été alors utilisées.

II.2.1. Principe de l'impédancemétrie

L'étude des phénomènes physico-chimiques par la méthode d'impédancemétrie permet l'identification des processus se déroulant à l'interface. Cette interface pourra être modélisée à l'aide d'un circuit équivalent comportant certains paramètres électrochimiques telles que la capacité et la résistance de polarisation, permettant ainsi de décrire le comportement du système par rapport à son environnement.

²⁸ G. K. Mac Millan - *Biochemical Measurement and Control*,
Ed. Instrument Society of America, Triangle Park, NC, U.S.A. (1987)

²⁹ S. Mathison, R. Goines and Eric Bakker - *The Electrochemical Society, Inc. Proceedings*, Vol 97, (9) (1997),
647-653

Cette technique consiste à l'analyse de la réponse de l'interface électrode/électrolyte à l'application d'une perturbation sinusoïdale surimposée à la composante continue d'un signal électrique (signal excitateur). L'intensité de la perturbation doit être de faible amplitude afin d'opérer dans des conditions de quasi-linéarité. L'intérêt de la technique d'impédance électrochimique est la possibilité d'accéder à la connaissance des divers processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. En effet, grâce à cette technique, on peut atteindre et identifier les différentes étapes mises en jeu lors d'un phénomène interfacial (transfert de charge, corrosion, diffusion...). Cette technique offre la possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse du système électrochimique peut être stable indéfiniment et donc être moyennée sur une longue période de temps³⁰.

Pour un système électrochimique, la mesure d'impédance en un point de fonctionnement P de coordonnées (E_p , I_p) d'une courbe intensité-potentiel en régime stationnaire s'effectue en superposant au potentiel de fonctionnement E_p une tension sinusoïdale ($|\Delta E| \sin(\omega t)$) de très faible amplitude (5 à 10 mV) ou un courant sinusoïdal ($|\Delta I| \sin(\omega t)$) de très faible amplitude :

De façon générale, vis-à-vis d'une faible excitation sinusoïdale, une cellule électrochimique équivaut simplement à une impédance ; on doit être capable d'en donner les caractéristiques sous forme d'un circuit électrique équivalent, formé de résistances et de capacités, et traversé, pour une excitation donnée, par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle (Figure III.8). On introduit les éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de travail est la somme de contributions distinctes du processus faradique, i_f , et de la charge de la double couche, i_c . La capacité de la double couche correspond exactement à une capacité pure et elle est représentée dans le circuit équivalent par l'élément C_d . Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale Z_f . Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution, il faut introduire R_Ω en série dans le circuit. En effet, l'impédance de la cellule complète comporte des contributions de l'interface de la contre-électrode. Les processus qui s'y déroulent étant généralement sans intérêt, l'impédance de cette interface est rendue volontairement négligeable en utilisant une contre-électrode de grande surface.

³⁰ A. M Bond, - *J. Electroanal Chem.*, 50 (1974) 285

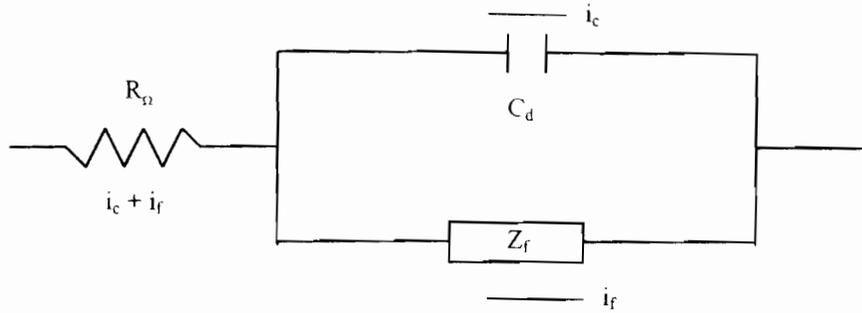


Figure III.8 : Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

L'impédance faradique peut être présentée par deux schémas équivalents (Figure III.9). A l'opposé de R_Ω et C_d , qui sont pratiquement des éléments de circuits idéaux, les composantes de l'impédance faradique ne le sont pas, car elles varient avec la fréquence

La représentation la plus simple consiste à associer en série une résistance et une capacité, à savoir la résistance-série R_s et la pseudocapacité C_s . Une autre possibilité réside dans la séparation entre une résistance pure R_{ct} , la résistance de transfert de charge et une autre impédance complexe, Z_w , l'impédance de Warburg, qui représente une sorte de résistance au transfert de masse.

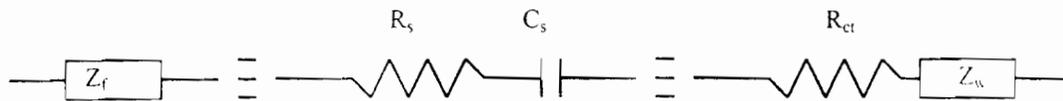


Figure III.9 : Décomposition de Z_f en R_s et C_s ou R_{ct} et Z_w

Lorsque l'impédance faradique, exprimée sous forme de l'association en série de R_s et C_s , est traversée par un courant sinusoïdal imposé, la chute de tension totale est :

$$E = iR + \frac{q}{C_s} \quad (III.1)$$

d'où

$$\frac{dE}{dt} = R \frac{di}{dt} + \frac{i}{C} \quad (III.2)$$

Le courant étant de la forme :

$$i = I \sin \omega t \quad (III.3)$$

on a :

$$\frac{dE}{dt} = \left(R I \omega \cos \omega t + \frac{I}{C} \right) \sin \omega t \quad (III.4)$$

Dans le cas de l'approche développée par Sluyters³¹ qui repose sur des techniques d'ingénierie électrique, la mesure de l'impédance totale de la cellule Z , s'exprime par une combinaison de R_B et C_B . Ces deux paramètres fournissent les composantes réelle et imaginaire de Z , à savoir $Z_{Re} = R_B$ et $Z_{Im} = 1/\omega C_B$. Le système électrochimique est décrit par un système équivalent plus complexe.

Les expressions de la partie réelle et de la partie imaginaire sont :

$$Z_{Re} = R_B = R_{\Omega} + \frac{R_s}{A^2 + B^2} \quad (\text{III.5})$$

avec :

$$A = (C_d/C_s) + 1 \text{ et } B = \omega R_s C_d$$

De même

$$Z_{Im} = \frac{1}{\omega C_B} = \frac{\frac{B^2}{\omega C_d} + \frac{A}{\omega C_s}}{A^2 + B^2} \quad (\text{III.6})$$

En considérant l'hypothèse d'une diffusion linéaire semi-infinie d'un système électrochimique à l'état stationnaire, par identification des coefficients de dE/dt ³², on a :

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (\text{III.7})$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}} \quad (\text{III.8})$$

σ étant une constante provenant du transfert de masse.

En substituant R_s et C_s par leur expression, il vient :

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2}}{\left(C_d \sigma \omega^{1/2} + 1 \right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma \omega^{-1/2} \right)^2} \quad (\text{III.9})$$

³¹ M Sluyters-Rehbach, and J. H Sluyters, - *Ibid.*, **4** (1970) 1-9

³² H. Kojima and A. J. Bard- *J. Electroanal Chem.*, **63** (1975) 117

$$Z_{im} = \frac{\omega C_d \left(R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^2 + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \left(\omega^{\frac{1}{2}} C_d \sigma + 1 \right)}{\left(C_d \sigma \omega^{\frac{1}{2}} + 1 \right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \right)^2} \quad (\text{III.10})$$

On peut recueillir des informations d'ordre chimique en traçant Z_{im} ou $\text{Im}[Z]$ en fonction de Z_{Re} ou $\text{Re}[Z]$ pour différentes valeurs de ω .

Pour des raisons de simplicité, il serait convenable d'examiner les deux cas limites : ω petit et ω grand

* Limite basse fréquence

Lorsque $\omega \rightarrow 0$, les expressions III.9 et III.10 tendent vers des limites finies

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.11})$$

$$Z_{im} = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}} + 2\sigma^2 C_d \quad (\text{III.12})$$

En éliminant ω entre ces deux relations, il vient :

$$Z_{im} = Z_{Re} - R_{\Omega} - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d \quad (\text{III.13})$$

Dans ces conditions, la courbe représentative de $Z_{im} = f(Z_{Re})$ doit être une droite de pente unité et d'abscisses à l'origine, la quantité réelle $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ (Figure III.10).

Par conséquent, l'influence de la fréquence est due aux seuls termes de l'impédance de Warburg ; la corrélation linéaire entre Z_{im} et Z_{Re} est ainsi une caractéristique d'un processus d'électrode contrôlé par la diffusion.

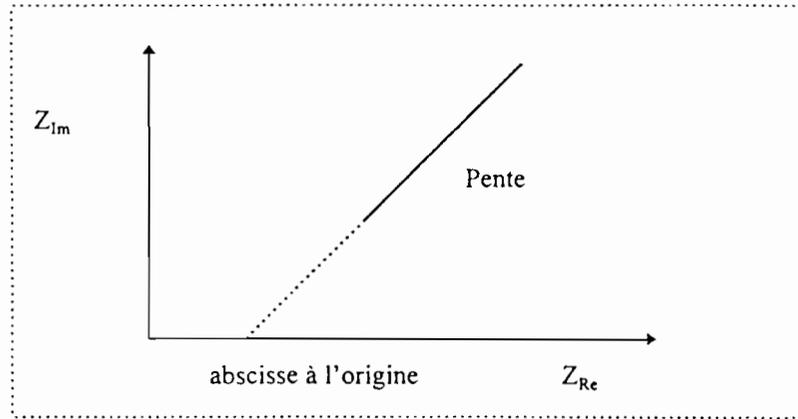


Figure III.10 : Diagramme d'impédance aux basses fréquences

Lorsque la fréquence augmente, la résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de la double couche deviennent importantes, et l'on peut s'attendre à un écart par rapport à l'équation III.13.

* Limite haute fréquence

Aux très hautes fréquences, l'impédance de Warburg devient négligeable devant R_{ct} , et le circuit équivalent tend vers celui qui est représenté sur la figure III. 11.

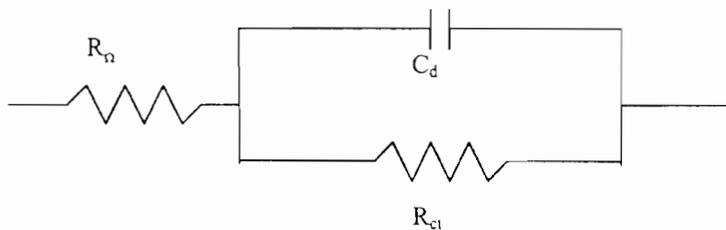


Figure III. 11 : Circuit équivalent pour un système dont l'impédance de Warburg est peu importante

L'impédance

$$Z = R_{\Omega} - j \left(\frac{R_{ct}}{R_{ct} C_d \omega - j} \right) \quad (\text{III.14})$$

a pour composantes :

$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (\text{III.15})$$

$$Z_{\text{Im}} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (\text{III.16})$$

L'élimination de ω entre ces deux dernières équations donne :

$$\left(Z_{\text{Re}} - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z_{\text{Im}}^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2 \quad (\text{III.17})$$

Par suite, la courbe représentative de Z_{Im} en fonction de Z_{Re} illustrée par la figure III. 12 doit être un cercle centré sur le point $(Z_{\text{Re}} = R_{\Omega} + R_{ct}/2 ; Z_{\text{Im}} = 0)$ et de rayon $R_{ct}/2$

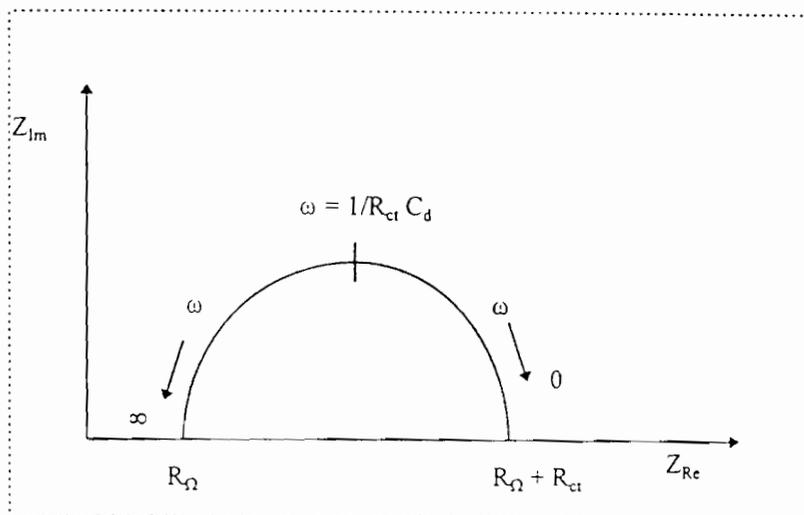


Figure III.12 : Diagramme d'impédance (de Nyquist) du circuit correspondant à la limite haute fréquence

II.2.2. Principe de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope à balayage électronique n'est pas un microscope conventionnel dans le sens optique du terme, avec formation d'une image stigmatique par une lentille-objectif. Sa technique de formation d'image est proche de celle utilisée en télévision, avec formation d'une image séquentielle.

Le principe de base a été proposé par Knoll dès 1935. Mais le MEB connut son véritable progrès dans les années 1960, à la faveur du développement de l'électronique et des techniques vidéo³³.

³³ J. J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. Plenum Press, New York, (1981)

Dans le MEB, la plus grande importance est donnée au système de formation des images, grâce à un faisceau d'électrons plus fin, un dispositif de balayage complet et des détecteurs variés.

Lors de l'analyse de la cible le faisceau d'électrons d'énergie élevée (environ 10 KeV) pénètre les atomes de l'échantillon dans un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$. Les électrons, s'ils sont suffisamment énergétiques arrachent un électron de coeur de l'atome, portant celui-ci dans un état énergétique excité. Lorsque l'atome retourne à l'équilibre, divers modes d'émission peuvent être observés. L'échantillon, balayé par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes : diffusion et diffraction d'électrons ; émission de photons X et de photons lumineux ; émission d'électrons secondaires ; absorption d'électrons ; formation de champs électriques ou magnétiques, etc. Chacun de ces effets peut donner lieu à la formation d'une "image", si l'on dispose d'un détecteur correspondant, capable de transformer l'effet objet en signal électrique³⁴.

L'imagerie est réalisée par détection des électrons secondaires qui sont émis avec une faible énergie (moins de 50 eV). Ces électrons sont ceux du faisceau incident ayant subi des collisions inélastiques avec les atomes. Plus ils ont subi de collisions, moins grande est leur chance de pouvoir ressortir de l'échantillon. Dans ce mode (émission d'électrons secondaires), par exemple, un point de l'image est d'autant plus brillant que le point correspondant de l'objet émet plus d'électrons. L'image est retransmise point par point et ligne par ligne ; elle ne devient complète qu'après une période de balayage entière. Ce type de vidéo est très favorable à l'enregistrement, à la numérisation et au traitement de l'information. Les contrastes de densité d'émission électronique caractérisent le relief topographique de la surface et dépendent peu des différences de numéro atomique³⁵.

Finalement, la microscopie électronique à balayage (M.E.B.) est une technique d'exploration de surface de la cible étudiée.

II.2.3. Principe de la microscopie à effet de force atomique

L'invention en 1982 du microscope à effet tunnel (STM ou Scanning Tunneling Microscopy) par Binnig et Rohrer³⁶ qui a valu, à ces deux auteurs, le prix Nobel de Physique en 1986, a ouvert un champ très vaste d'investigation

³⁴ J. W. Hearle, J. T. Sparrow, P. M. Cross - *The use of scanning electron microscopy*, Pergamon Press, New York, (1972)

³⁵ F. Maurice, L. Meny, R. Tixier - *Microanalyse et microscopie électronique à balayage* Editions de physique, Orsay (France), (1985)

³⁶ G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57

scientifiques et d'applications technologiques nouvelles. Cette technique est basée sur l'enregistrement d'un courant constant entre une pointe extrêmement fine conductrice et un substrat également conducteur (en approchant ou en éloignant cette pointe pour cela) et en balayant la surface. La position de cette pointe est "suivie" et il est ainsi possible d'observer directement les atomes ou les structures atomiques superficielles dans une grande variété d'environnements (ultravide, air, huile, eau...).

Depuis cette invention, d'autres méthodes de microscopie à sonde locale ont été développées. Leur principe est similaire à celui du STM et les matériaux n'ont pas besoin d'être conducteurs : il suffit de balayer une surface, à une distance de quelques angströms, à l'aide d'une pointe très fine et sensible (sonde) aux propriétés de surface (magnétisme, forces électrostatiques, forces de Van der Waals, température, courants ioniques, etc.). En mesurant les perturbations ressenties par la sonde, on peut déduire, par un traitement adéquat, l'image vue par celle-ci.

La microscopie à effet de force atomique est en plein développement. Nous l'avons utilisée dans le cas d'une surface de silicium de type p, monocristallin, recouverte d'un dépôt de polymère d'EDA. Elle a été inventée par Binnig, Quate et Gerber³⁷. Il en existe trois types ou modes d'opération. C'est le troisième type que nous avons utilisé, mais auparavant nous examinerons les deux premiers types.

Le premier type, l'AFM de contact³⁸, est l'équivalent atomique du profilomètre ou de l'aiguille du microsillon. Une pointe très fine (se terminant idéalement par un seul atome) au bout d'un levier très flexible (constante d'élasticité $k \sim 1\text{N/m}$) balaie, à l'aide de céramiques piézo-électriques, une surface sur laquelle elle appuie avec une force de contact très faible ($1\text{eV}/1\text{\AA} \sim 10^{-9}\text{N}$). Les déviations de la pointe sont détectées par des techniques optiques et servent à reconstituer la topographie de la surface. L'avantage de ce mode d'opération est qu'il permet une résolution verticale inférieure à 1\AA et latérale de quelques \AA , c'est-à-dire une résolution vraiment atomique similaire à celle obtenue par STM.

L'inconvénient majeur de cette AFM de contact par rapport à la microscopie "tunnel" est une plus grande difficulté d'interprétation des images obtenues qui sont très sensibles aux détails microscopiques de la pointe. Cette sensibilité s'explique de la façon suivante : dans le cas du STM, l'effet tunnel (sur lequel se base la mesure) décroît exponentiellement avec la distance entre

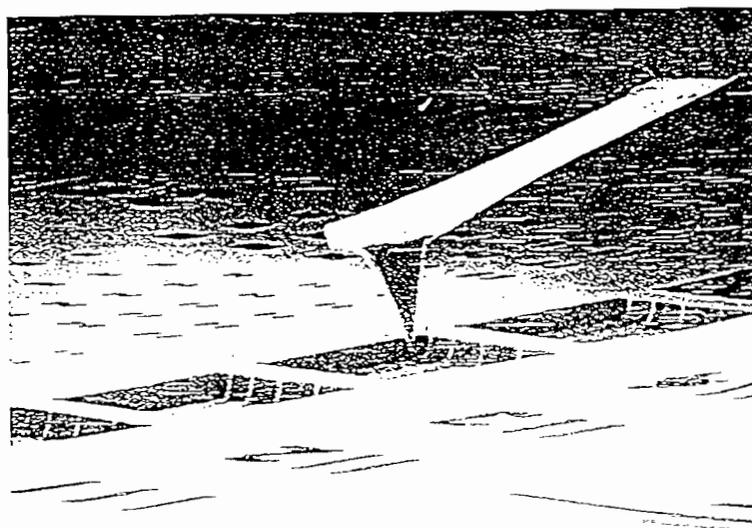
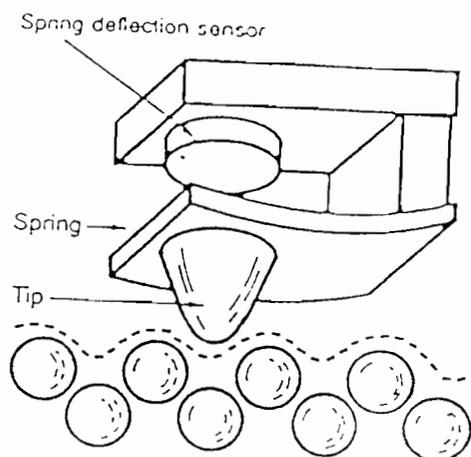
³⁷ G. Binnig, C. F. Quate et Ch. Berger, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.

³⁸ O. Marti, B. Drake et P. S. P. Wang, *Appl. Phys. Rev.* **51** (1987) 484

la pointe et la surface conductrice. Par conséquent l'effet mesuré dépendra principalement de la distance entre la surface et l'atome le plus proche de celle-ci et donc, en définitive, peu de la forme de la pointe. Par contre, les forces entre atomes décroissant comme une puissance de leur distance³⁹, la force d'interaction entre la pointe du dispositif de l'AFM et la surface balayée sera plus sensible aux détails atomiques de la pointe⁴⁰.

Un autre inconvénient de l'AFM de contact est la probabilité non nulle de modifier l'état de la surface lors de son observation⁴⁰. Ceci est d'autant plus probable que la force de contact est plus grande et la surface plus fragile. Ce problème se pose surtout lors de l'observation de molécules adsorbées⁴¹.

Le deuxième mode d'opération de l'AFM est le mode résonnant². L'ensemble pointe-levier est forcé à une fréquence proche de sa résonance mécanique. Sous l'influence du gradient vertical des forces d'attraction de Van der Waals, la constante élastique effective de l'oscillateur est modifiée et la fréquence de résonance déplacée. Ceci se traduit par une variation de l'amplitude de l'oscillation qui peut être mesurée avec une grande précision $\leq 10^{-3}$ Å (Figures III.13 et III.14).



Figures III.3 et III.14 : III.13 : Schéma du microscope à effet de force atomique
III.14 : Image de l'ensemble pointe-levier d'un AFM vu par un MEB

³⁹ J. N. Israelachvili in " Intermolecular and Surface Forces ". Academic Press éd. 1985.

⁴⁰ F. F. Abraham, I. P. Batra et S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1314.

⁴¹ P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. F. Bracker. Science 242 (1988) 209.

Soient A_0 l'amplitude, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ la fréquence de résonance et $Q \gg 1$ le facteur de qualité de l'oscillateur (k étant la constante élastique du levier et m la masse de l'ensemble pointe-levier).

Soit $\Delta \omega$ l'écart à la résonance, A l'amplitude d'oscillation correspondante est :

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{1 + 4Q^2 \Delta \omega^2 / \omega_0^2}} \quad (\text{III.18})$$

Quand l'oscillateur est approché de la surface (à une distance ~ 100 Angströms) il se couple à celle-ci par les forces attractives de Van der Waals, f . Pour une faible amplitude de vibration, ce couplage est en première approximation élastique, caractérisé par une constante élastique $\delta k = df/dz$ (z étant l'axe normal à l'interface). Ceci a pour conséquence de réduire la fréquence de résonance de l'oscillateur :

$$\omega_0' = \sqrt{(k - \delta k) / m} \quad (\text{III.19})$$

Pour que ce déplacement de la fréquence de résonance se traduise par une variation maximale ΔA de l'amplitude d'oscillation, on impose un désaccord de fréquence tel que $dA/d\Delta \omega$ soit maximal, c'est-à-dire à $\Delta \omega = \omega_0 / \sqrt{8} Q$.

Dans ces conditions, on a :

$$\Delta A = \frac{2A_0 Q}{3\sqrt{3}k} \times \frac{df}{dz} \quad (\text{III.20})$$

² En intégrant cette équation suivant z , on obtient la force locale f d'interaction entre la pointe et la surface. Cette mesure peut être exploitée de deux manières.

Les forces interatomiques dépendant de la nature des atomes en interaction, si l'on balaie la surface à une hauteur moyenne constante, les fluctuations de la force d'attraction f fourniront une indication sur la composition chimique locale de la surface. Ce mode "spectroscopique" est encore à peine exploité.

Le mode "profilomètre" s'obtient en balayant la surface à force d'interaction f constante. Les variations de la distance entre la pointe et la surface reflètent ainsi la topographie de cette dernière. Cependant, par rapport à l'AFM de contact, comme la pointe oscille à une distance de quelques dizaines,

voire centaines d'Angströms de la surface, la résolution latérale en est réduite d'autant.

Le troisième mode de microscopie AFM est le mode " Tapping " (du verbe " to tap ", donner de petites pichenettes et/ou entrer en contact). Cette technique a été mise au point par Zhong⁴² et collaborateurs. Nous avons utilisé ce mode avec l'appareil de la Société " Instrumat " qui représente en France la Société " Digital Instruments ".

L'extrémité de la sonde est placée très près de la surface de l'échantillon jusqu'à ce qu'elle entre d'une manière intermittente en contact avec cette dernière. Ce contact avec l'échantillon réduit l'amplitude d'oscillation (Figure III.14).

Dès que l'extrémité tape sur la surface, l'amplitude de l'oscillation est directement proportionnelle à la distance moyenne de la sonde à l'échantillon. En d'autres termes, si la distance de séparation moyenne est 10 nm, alors l'amplitude d'oscillation sera de 20 nm pic à pic. Un dispositif permet de maintenir constante cette distance de séparation tant que la sonde explore la surface, dressant ainsi une topographie de l'échantillon. Comme le contact avec l'échantillon est seulement intermittent la sonde exerce seulement une force de friction négligeable et il n'y a plus de dommage causé. En général, l'amplitude de vibration est maintenue suffisamment élevée pour que lorsque la pointe tape sur la surface le support ait un couple suffisant (dû à la courbure du bras) pour empêcher la pointe de rester collée par les forces capillaires des gaz ou des impuretés adsorbés sur la surface.

En mode imagerie de phase ou " Phase Imaging " le retard de phase entre l'oscillation du levier support de la pointe par rapport au signal du quartz piézo-électrique qui pilote l'oscillation peut être enregistré simultanément. Ce retard est très sensible aux propriétés du matériau telles que viscoélasticité ou adhésion. On peut mettre côte à côte sur l'écran du moniteur les images topographiques et les images de retard de phase en temps " réel ". Ainsi on peut mettre facilement en évidence des différences de composition, des contaminations, par exemple, invisibles en topographie.

⁴² Q. Zhong et coll. Surface Science Letters 290 (1993) L688.

II.3. Dispositifs expérimentaux :

II.3.1 Montage en impédancemétrie

La chaîne de mesure présentée par la figure III.15 comporte :

* un potentiostat à trois électrodes :

- une électrode de travail
- une contre-électrode
- une électrode de référence

un analyseur de fréquence balayant une gamme de fréquence comprise entre 1 et 100 000 Hz.

un système informatique d'acquisition des données se composant d'un ordinateur, d'un moniteur et d'une imprimante

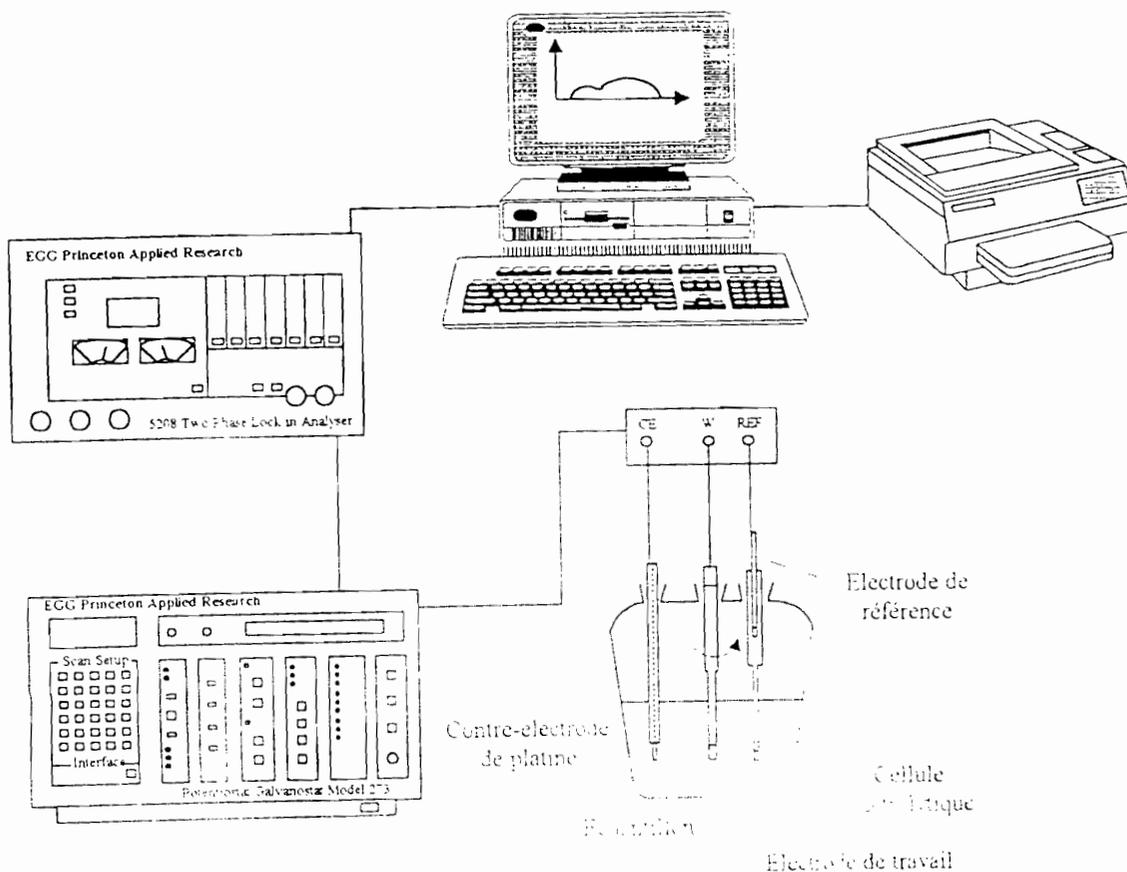


Figure III.15 : Montage du dispositif expérimental à l'impédancemétrie

II.3.2. Schéma de principe du microscope électronique à balayage

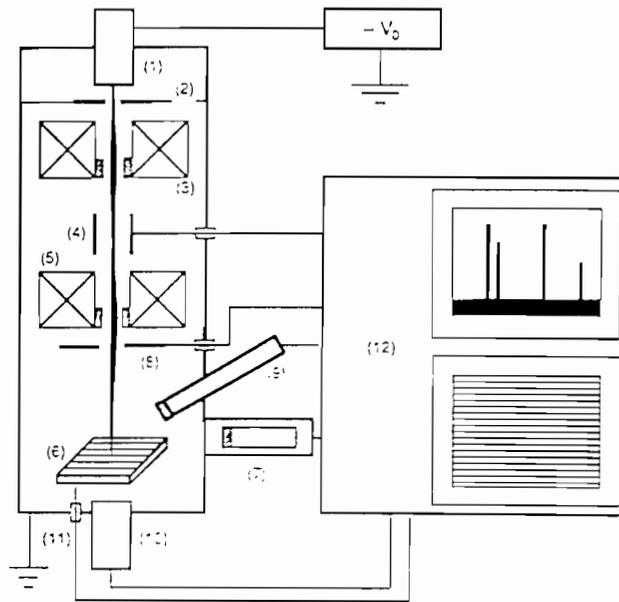


Figure III.16 : Schéma du dispositif expérimental du MEB

II.3.3. Schéma de principe de l'AFM de contact

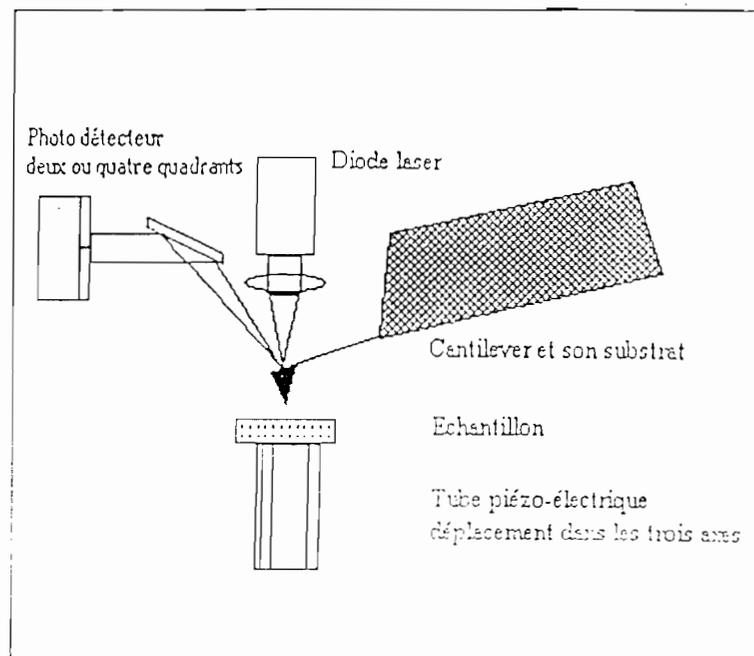


Figure III.17 : Schéma du dispositif expérimental de l'AFM de contact

II.3.4. Procédure expérimentale de l'anodisation des électrodes

Deux parties principales composent le montage du dispositif expérimental ; la troisième étant semblable au montage du chapitre II.

II.3.4.1. Anodisation

La cellule électrochimique comprend :

- * un volume connu d'éthylène diamine dans lequel le sel de fond (LiClO_4) a une concentration de $5 \cdot 10^{-2}$ M.
- * une électrode de platine servant à faire circuler le courant électrique dans l'électrolyte ainsi constitué.
- * une électrode de travail (Pt, Cu) de diamètre 0,1 mm et (FTO) de résistance carrée égale à $10 \Omega/\text{cm}^2$.
- * une boîte à gants évitant d'oxyder l'EDA et dans laquelle circule de façon permanente de l'argon ou de l'azote à 2,5 bars.
- * un générateur de tension continue pour délivrer la tension désirée dans l'électrolyte entre l'électrode de travail et celle de platine.
- * un voltmètre pour contrôler la tension du générateur.
- * un ampèremètre.
- * un chronomètre.

Après avoir mis au point ce montage, l'électrode de travail est soumise à l'anodisation à 10V ou 20V pendant une durée telle que l'intensité du courant baisse. Le début et la fin de l'anodisation sont souvent séparés de 30 minutes. Cependant, il y eut des expériences au cours desquelles, nous étions contraints d'arrêter le générateur de tension suite à la croissance du courant électrique.

II.3.4.2. Mesures de différence de potentiel

Le montage réalisé dans ce cas comprend :

- * une cellule électrochimique contenant:
 - ♣ l'électrode anodisée de surface d'environ $0,008 \text{ mm}^2$.
 - ♣ une électrode de même espèce mais non anodisée.
 - ♣ une électrode de référence au sulfate mercurieux (ESM).
 - ♣ une tubulure servant à l'arrivée du gaz dans la cellule électrolytique.
 - ♣ un potentiomètre servant à mesurer la ddp entre les électrodes métalliques (Al, Pt, Cu) anodisée et non anodisée, les électrodes semiconductrices anodisée et intacte (FTO).

III. RESULTATS

III.1. Evolution du courant au cours de l'anodisation

Lors de l'anodisation des électrodes dans l'EDA, le courant électrique chute régulièrement en fonction du temps. Cette décroissance, très prononcée au début de l'anodisation, amorce une pente faible à partir de 10 minutes. La raison réside dans le dépôt du polymère qui recouvre la surface de l'électrode dans l'électrolyte. En effet, la couverture de la surface d'électrode se fait très rapidement aux tous premiers instants du processus de la modification de l'électrode. Le polymère se dépose sur la surface de l'électrode et ainsi, cette dernière devient moins conductrice. Ce résultat a été obtenu avec les électrodes de FTO et Pt. Par conséquent, le courant électrique décroît en fonction du temps d'anodisation et tend pratiquement vers une intensité nulle. Cette situation est représentée par la figure III.18.

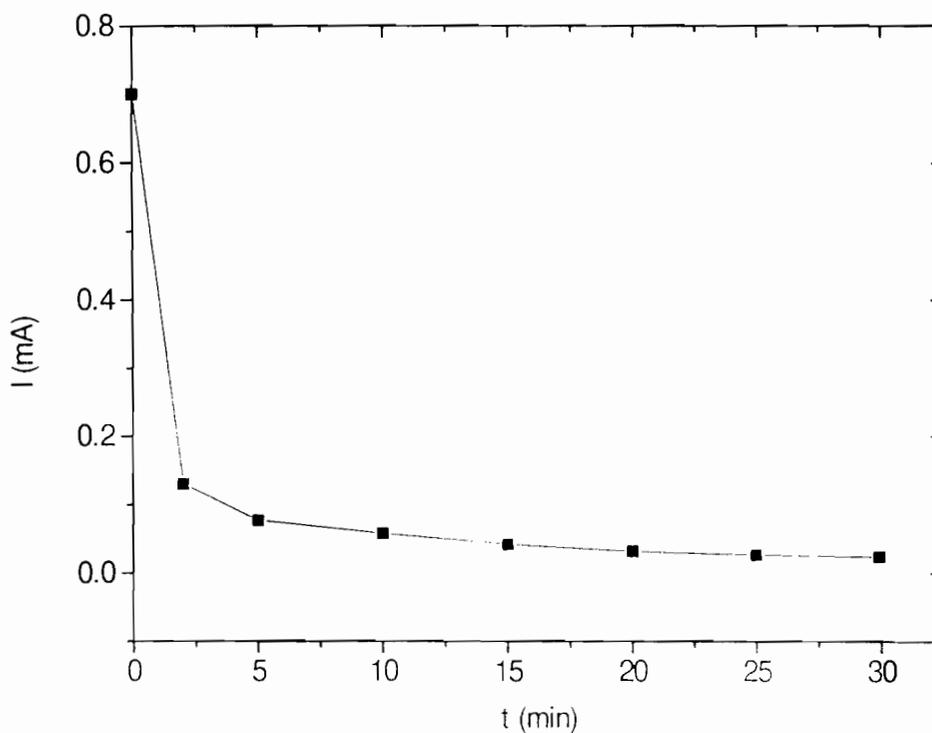


Figure III.18 : Evolution du courant en fonction du temps au cours de l'anodisation

III.2. Concentrations des ions cuivriques

L'évolution des potentiels en fonction de la concentration en Cu^{2+} est représentée à la figure III.19. La courbe supérieure est obtenue avec l'électrode restée intacte et celle du bas est tracée à partir de la réponse de l'électrode anodisée.

L'électrode non anodisée ne répond pas de manière précise à l'évolution de la concentration des ions en solution. Celle-ci est constante dans un premier temps puis décroît brutalement pour à nouveau redevenir constante.

Par contre, l'électrode anodisée montre deux aspects de la courbe obtenue. Entre 0,25 mM et 40 mM, le potentiel est une fonction croissante de la concentration des ions cuivriques avec une pente de la droite de régression de 2889,79 mV/M et un coefficient de corrélation de 0,9796. La pente entre deux décades est en moyenne de 60 mV.

A partir de 40 mM, la réponse de l'électrode devient quasiment constante ; la pente de la droite est de 95 mV/M et un coefficient de corrélation égal à 0,9982. Par ailleurs, dans cette gamme, le coefficient directeur de la droite est de 27mV/décade.

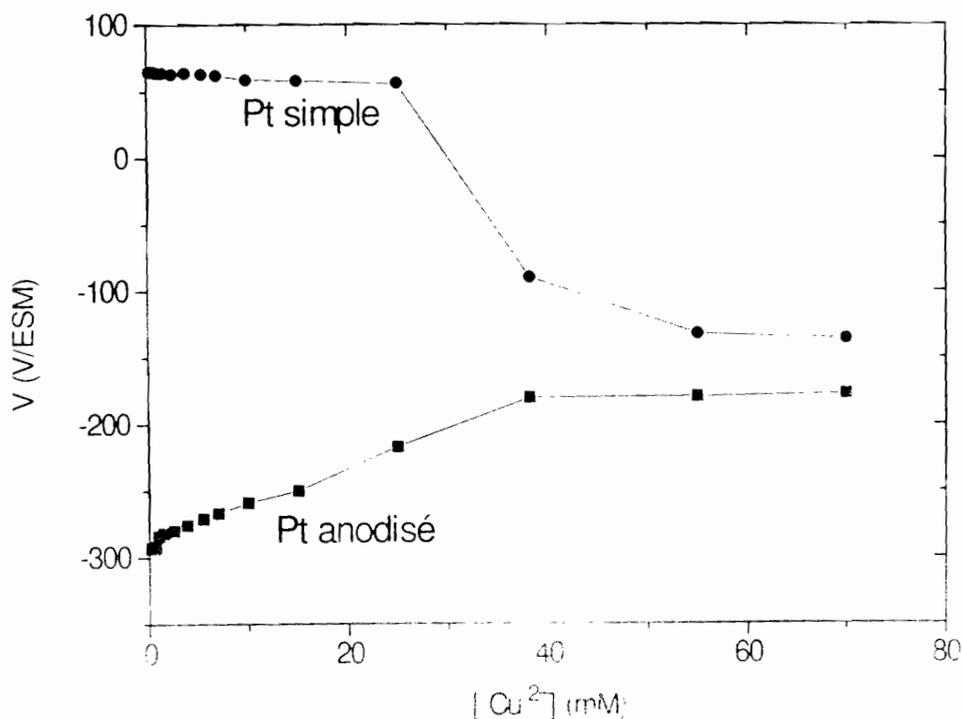


Figure III.19 : Potentiels de Pt anodisé et de Pt (0) en fonction de $[\text{Cu}^{2+}]$ en milieu neutre

III.3. Concentrations des ions Ni^{2+}

L'évolution des potentiels en fonction de la concentration en Ni^{2+} est représentée à la figure III.20. La courbe supérieure est obtenue avec l'électrode restée intacte et celle du bas est tracée à partir de la réponse de l'électrode anodisée.

Les réponses des électrodes intacte et anodisée sont similaires à celles présentées dans le cas des ions Cu^{2+} .

Dans la gamme des concentrations de Ni^{2+} comprises entre 0,25 et 40 mM, la réponse de l'électrode anodisée est linéaire. La droite correspondante a une pente de 8646,52 mV/M et un coefficient de corrélation de 0,9853. En considérant les décades, cette pente est égale en moyenne à 198,64 mV/décade.

A partir de 40 mM, la ddp est pratiquement constante. La pente de la droite est égale à 63,09 mV/M avec un coefficient de corrélation proche de l'unité (0,9981). Cette pente, exprimée en mV par décade, est égale à 32,24.

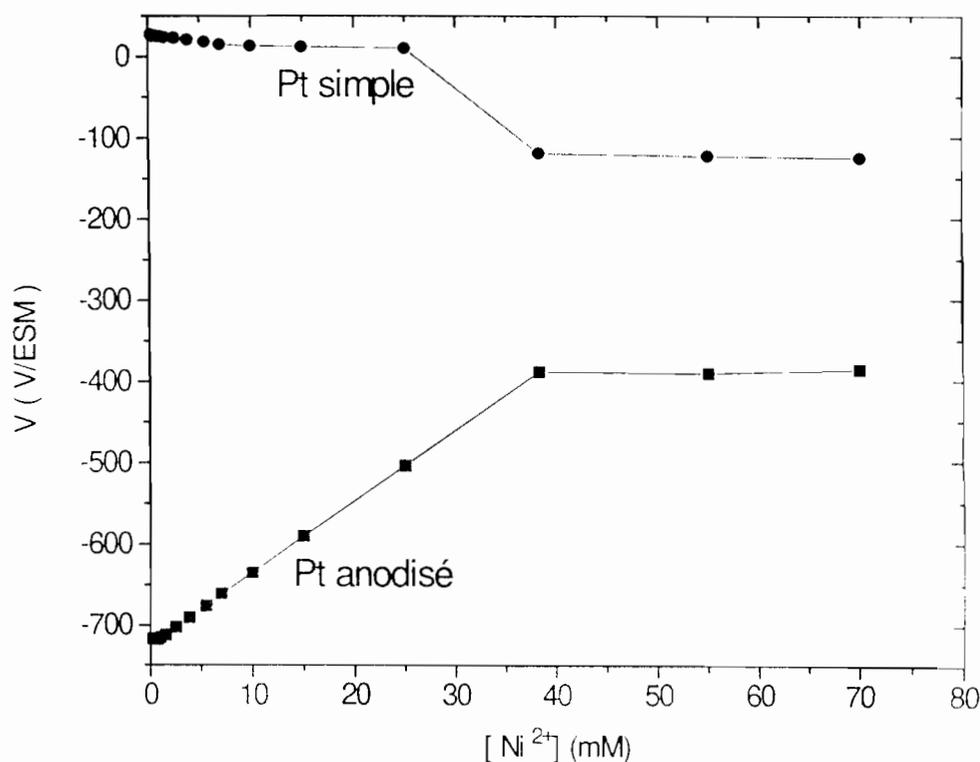


Figure III.20 : Potentiels de Pt anodisé et de Pt (0) en fonction de $[Ni^{2+}]$ en milieu neutre

Pour une même concentration, la figure III.21 montre que le potentiel de l'électrode anodisée par rapport à l'électrode au sulfate mercureux est négatif. En outre, la ddp est plus faible vis-à-vis des ions Ni^{2+} que de Cu^{2+} .

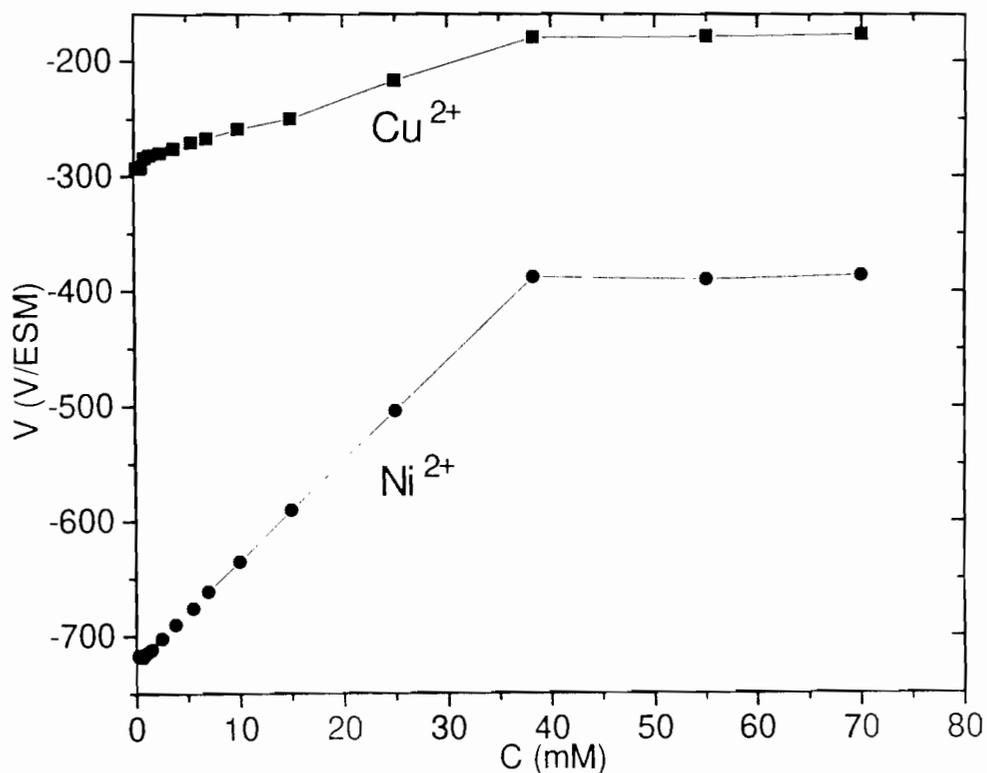


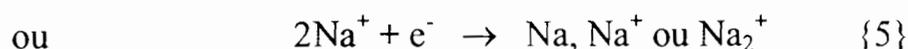
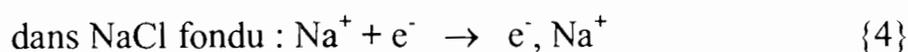
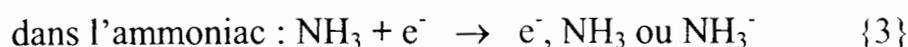
Figure III.21 : Potentiels de Pt anodisé en fonction de $[\text{Cu}^{2+}]$ et de $[\text{Ni}^{2+}]$ en milieu neutre

III.4. Constante d'équilibre

Du fait de la différence entre les d.d.p. avant et après anodisation, il est possible d'accéder à la constante d'équilibre des demi-équations:



En effet dans certains solvants, l'ammoniac, les amines aliphatiques telles que l'EDA, l'électron peut exister à l'état libre, solvaté par les molécules de solvant. Par exemple :



On peut alors, dans ces solvants, définir la concentration et l'activité de l'électron, $|e|$, et caractériser les couples oxydo-réducteur par une constante d'équilibre⁴³.



La constante d'équilibre correspondante est :

$$K = \frac{|\text{Ox}| |e|^n}{|\text{Red}|} \quad (\text{III.21})$$

Par analogie avec le potentiel d'oxydo-réduction E défini par la formule de Nernst,

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|\text{Ox}|}{|\text{Red}|} \quad (\text{III.22})$$

⁴³ G. Charlot et B. Trémillon- *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Ed. Gauthier-Villars (1963)

soit à 298 K

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{|Ox|}{|Red|} \quad (III.23)$$

on pourra utiliser, dans le cas de la solvation de l'électron, la relation :

$$E_0 = 2,303 \frac{RT}{F} pK \quad (III.24)$$

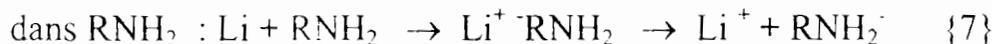
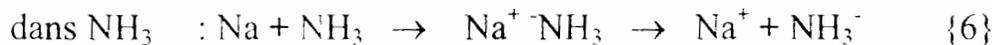
avec

$$E_0 = E_0 \text{ non complexé} - E_0 \text{ complexé}$$

E_0 non complexé étant le potentiel normal du couple rédox non complexé.. En fait, la toute petite quantité d'eau (2 ppm) que contient l'EDA nous amène à considérer E_0 non complexé dans le calcul de E_0 .

E_0 complexé est le potentiel lorsque le polymère déposé à la surface de l'électrode permet l'échange d'électron entre l'espèce oxydante et le réducteur du couple rédox. Il est déterminé graphiquement.

Les valeurs de ces constantes E_0 se placent sur une échelle de potentiels dont l'origine correspond à $|e|=1$ (**Annexe III.B**). Les réducteurs les plus énergétiques cèdent complètement leur électron au solvant ; par exemple :



II.4.1. Détermination de E_0

La valeur de E_0 complexé est déterminée par extrapolation des ddp mesurées. Elle correspond au potentiel pour lequel les sites d'adsorption sont proches de la situation de saturation.

On déduit aisément de la relation III.24, l'expression de la constante d'équilibre

$$K = 10^{-\left(\frac{FE_0}{2,303RT}\right)} \quad (III.25)$$

III.4.2. Cas du couple rédox Cu^{2+}/Cu

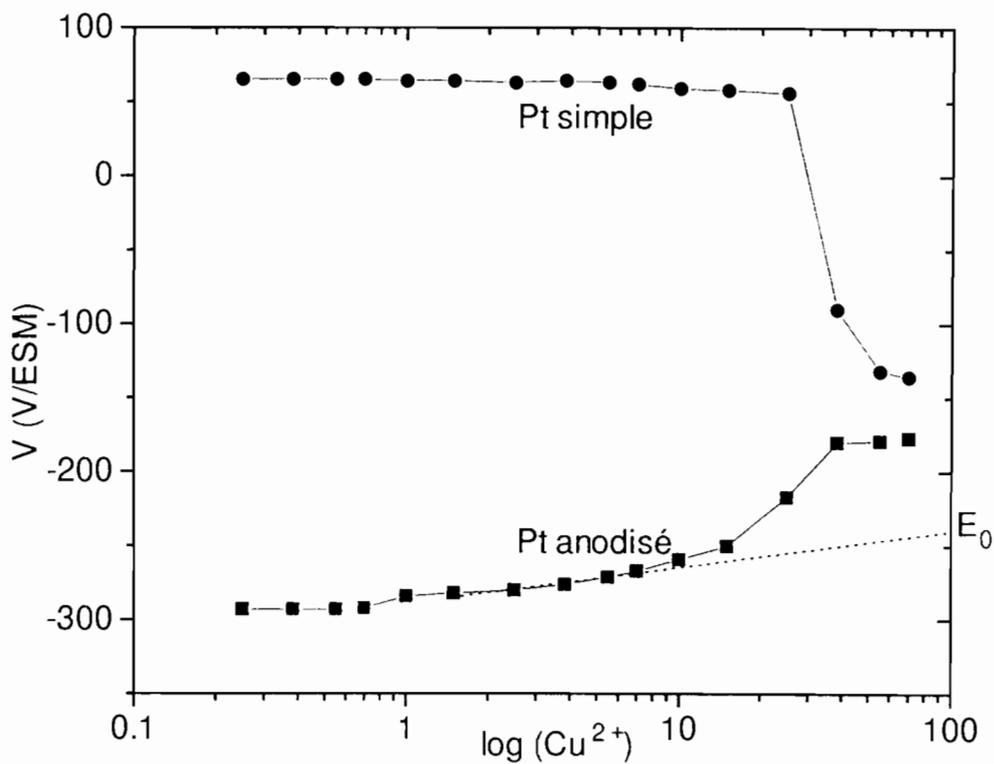


Figure III.22 : Potentiel E_0 de Cu^{2+}/Cu dans l'EDA

III.4.3. Cas du couple rédox Ni^{2+}/Ni

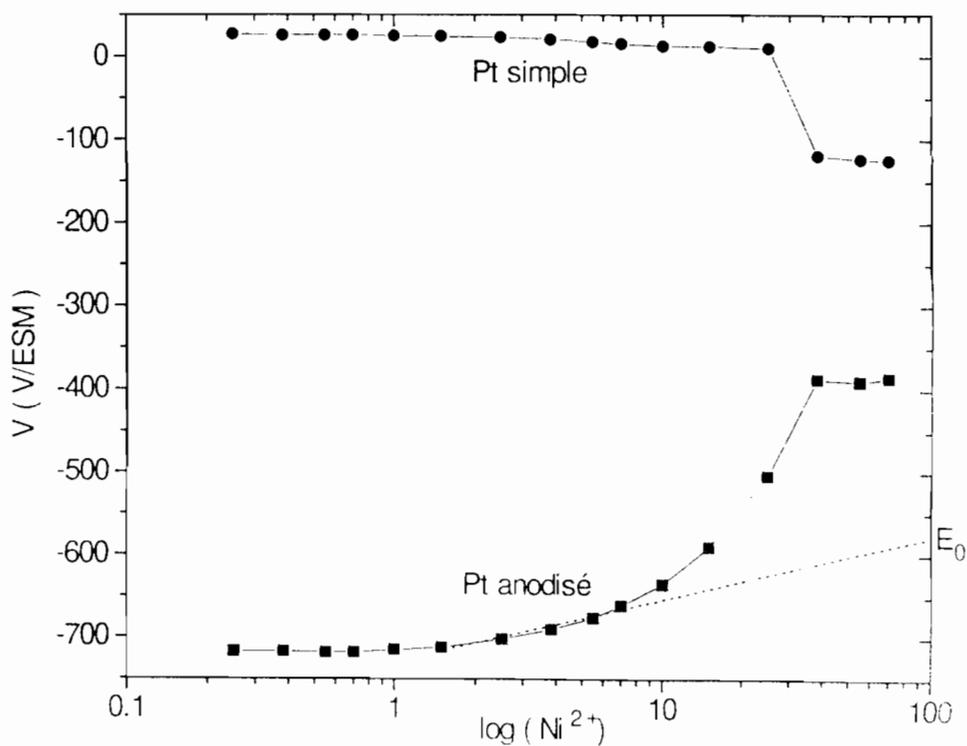


Figure III.23 : Potentiel E_0 de Ni^{2+}/Ni dans l'EDA

Le tableau suivant indique les valeurs de E_0 non complexé et complexé et celles de la constante d'équilibre de chaque couple rédox.

Tableau III.1 : Constantes d'équilibre de Cu^{2+}/Cu et de Ni^{2+}/Ni en présence de PEI

Couples rédox	E_0 non complexé (V)	E_0 complexé (V)	K
Cu^{2+}/Cu	0,34	-0,240	$1,535 \cdot 10^{-10}$
Ni^{2+}/Ni	-0,23	-0,580	$1,196 \cdot 10^{-6}$

III.5. Action des protons

L'évolution des potentiels en fonction du pH est représentée à la figure III.24. La courbe supérieure est obtenue avec l'électrode restée intacte et celle du bas est tracée à partir de la réponse de l'électrode dont la surface a été modifiée.

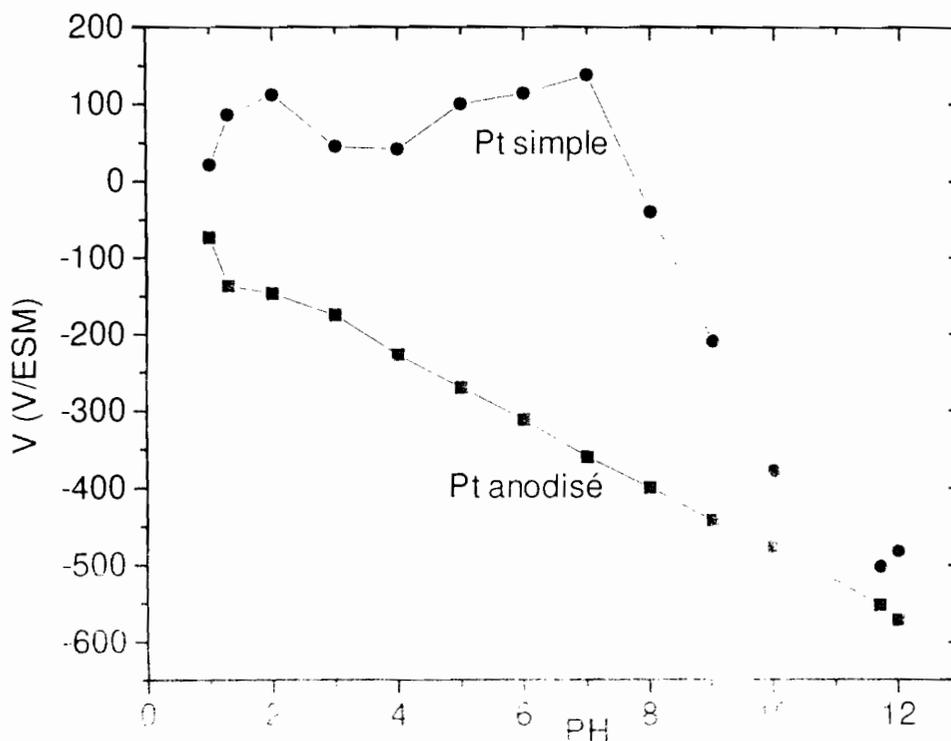


Figure III.24 : Potentiels de Pt anodisé et de Pt simple en fonction du pH

L'électrode non anodisée présente une courbe un peu quelconque. Par contre, l'électrode de surface modifiée a une réponse quasi linéaire sur tout le domaine de pH allant de 1 à 12 et de façon précise une droite décroissante entre pH 2 et pH 12. La valeur absolue de la pente est de -43mV/unité de pH.

Le potentiel par rapport à ESM est fonction du pH selon la relation :

$$V = -43 \text{pH} - 56 \quad (\text{III.26})$$

Le coefficient de corrélation de la droite est de -0,9979.

Du fait de la quasi constance de l'intensité du courant à partir d'une certaine durée d'anodisation, il nous est apparu intéressant de raccourcir le temps. Aussi, avons-nous soumis l'électrode de travail à 10 V mais cette fois pendant 1 minute. La figure III.25 présente les courbes obtenues.

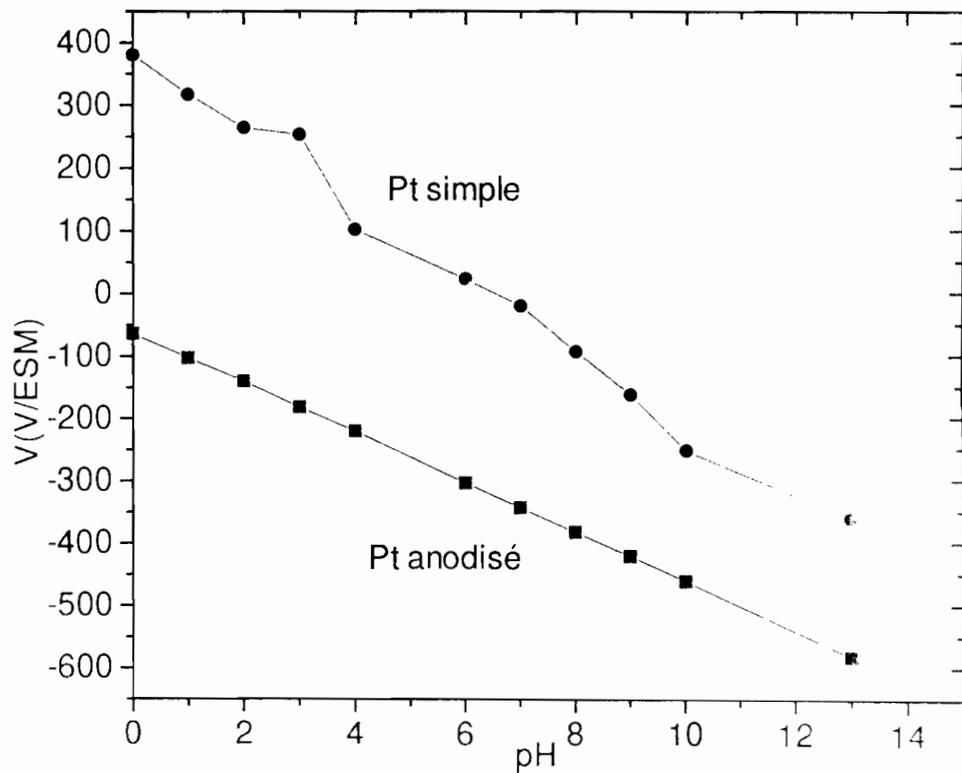


Figure III. 25 : Potentiels de Pt anodisé pendant 1 minute et de Pt (Pt) en fonction du pH

Tout comme dans le cas de l'anodisation pendant 30 minutes, l'électrode dont la surface est modifiée répond linéairement à la concentration des protons. La pente de la droite est de -40 mV/unité de pH avec un coefficient de corrélation égal à -0,99996. Cette valeur est proche de la première. La relation mathématique, entre le potentiel exprimé par rapport à ESM et le pH est:

$$V = -40 \text{ pH} - 62 \quad (\text{III.27})$$

III.6. Résistivité de la PEI

Dans le souci de déterminer la résistivité du polymère déposé, des mesures ont été effectuées sur la microbalance à quartz (Figure III. 26), puis en impédancemétrie (Figures III-27 à III.30).

III.6.1. Voltampérométrie et électrogravimétrie par microbalance à quartz sur Pt poli

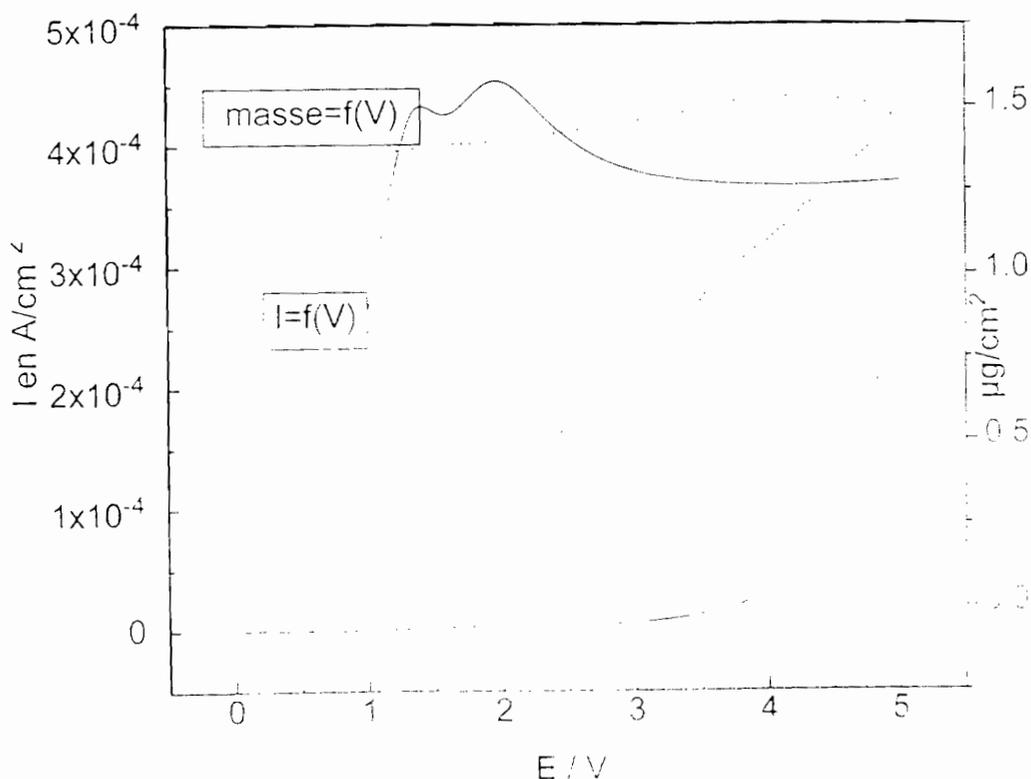


Figure III.26 : Courant et masse de PEI sur Pt poli. $\text{E} = \text{E}(\text{ESM}) - \text{KPF}_6$
0,1 M

III.6.2. Impédancemétrie sur Pt recouvert de PEI

Les différents diagrammes de Nyquist sont représentés ci-après.

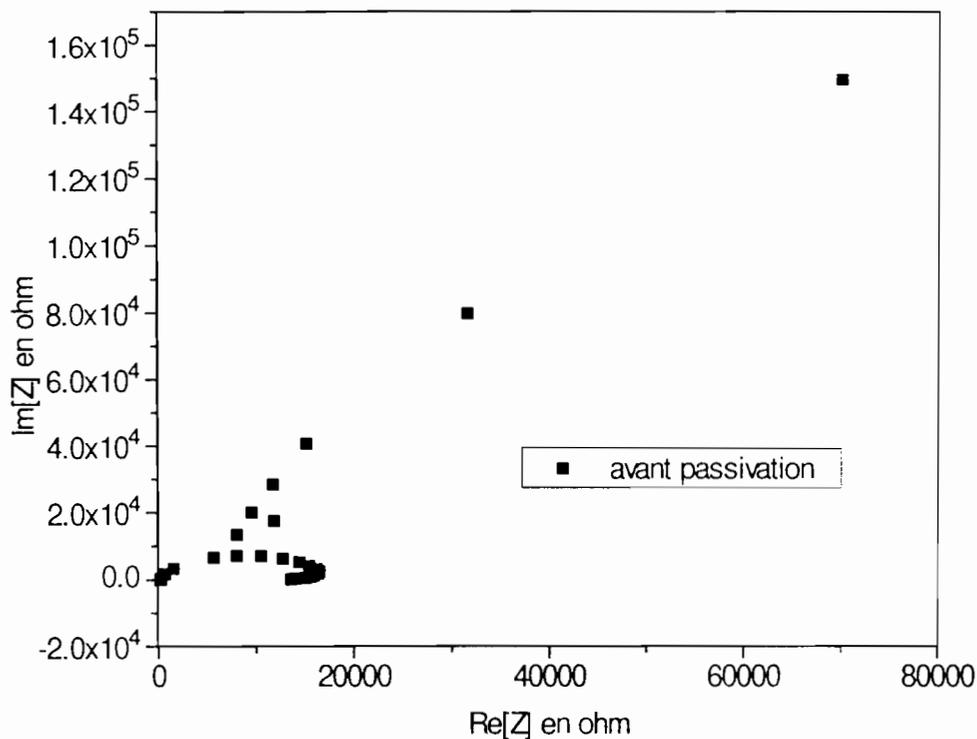


Figure III. 27 : Impédancemétrie de KP_6 0,1 M dans EDA avant passivation de l'électrode de travail

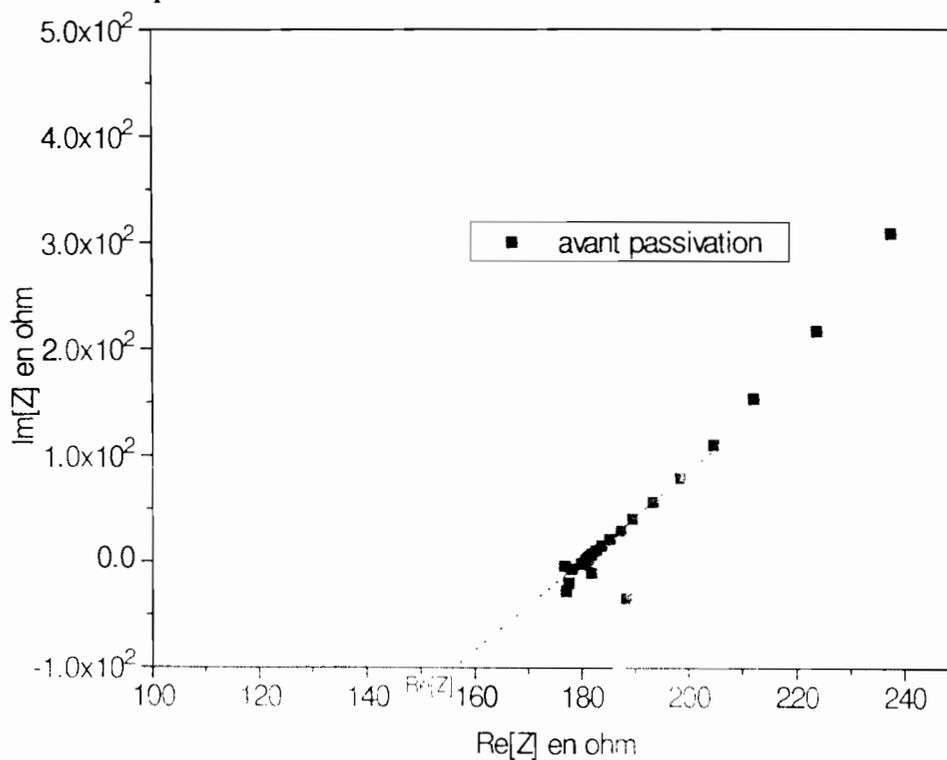


Figure III. 28 : Détermination de $Re[Z]$ ($Re[Z]_f = 157,15 \Omega$)

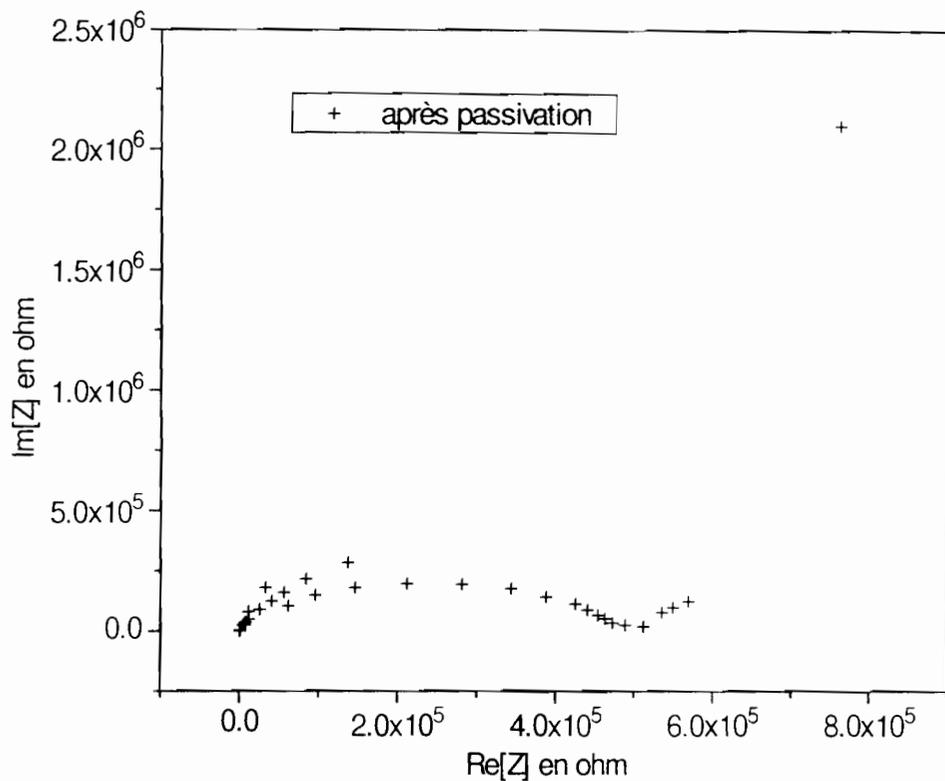


Figure III. 29 : Impédancemétrie de KP₆ 0,1 M dans EDA après passivation de l'électrode de travail

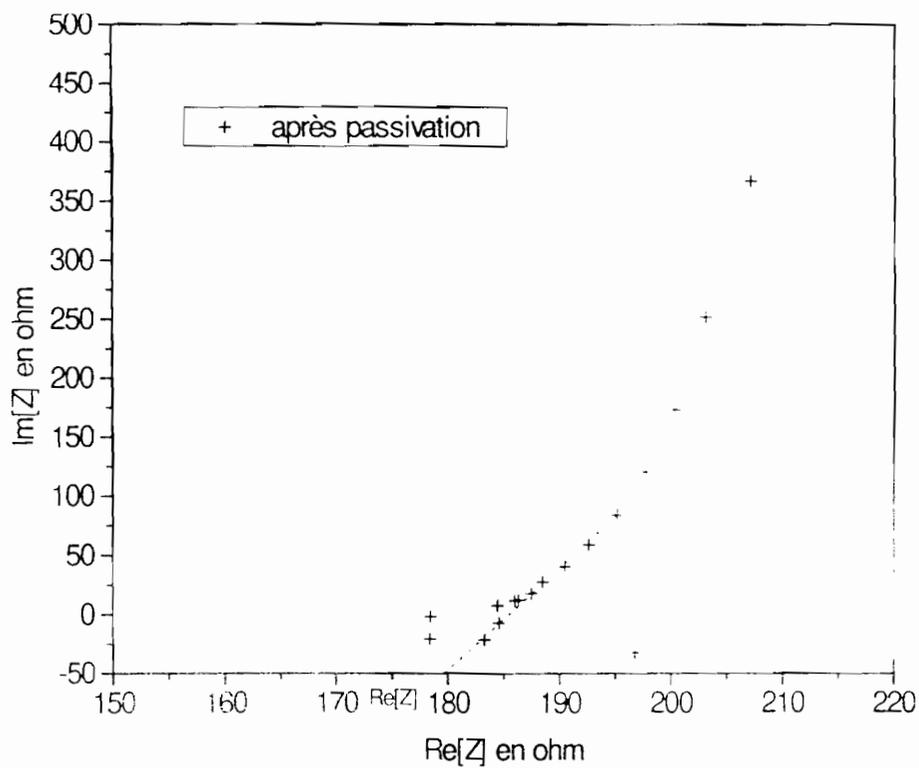


Figure III. 30 : Détermination de Re[Z] (Re [Z] = 179,79 Ω)

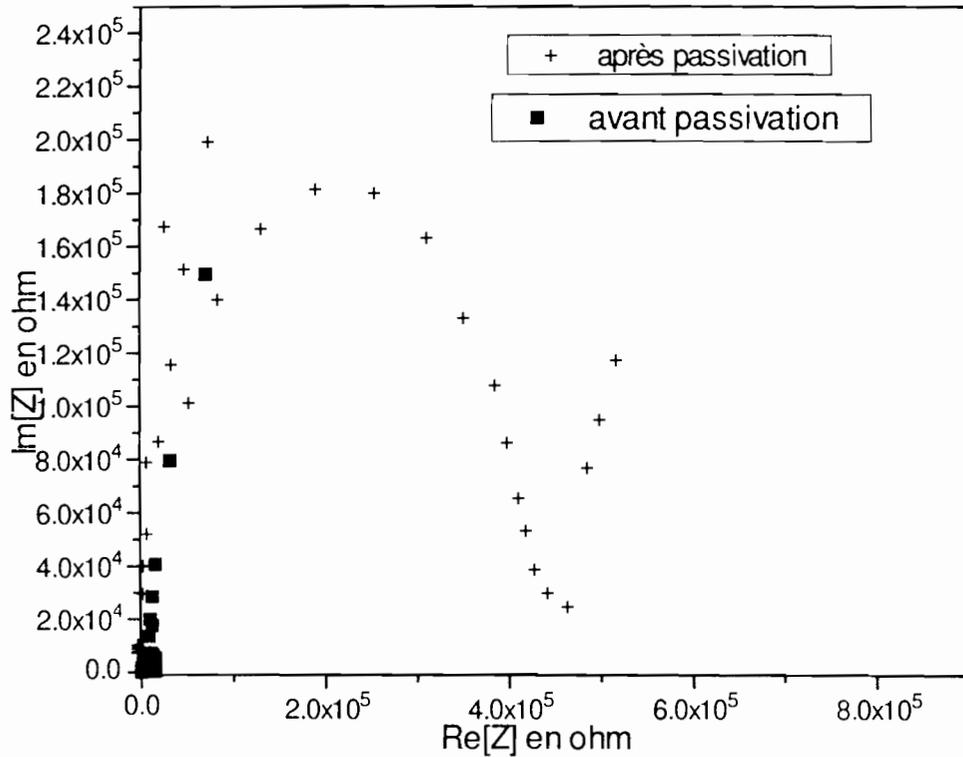


Figure III. 31 : Impédancemétries sur Pt dans EDA+KP₆ 0,1 M avant et après passivation

Sachant la densité de l'EDA égale à 0,9 et la surface de l'électrode de travail 1,37 cm², la masse déposée trouvée expérimentalement (1,46 μg/cm²) permet d'obtenir une épaisseur d'environ 1,6 10⁻⁶ cm.

En tenant compte de la résistance du polymère déposé (différence des valeurs Re[Z] avant et après passivation (22,6 Ω), la résistance de la PEI par unité d'épaisseur est de 14 MΩ/cm. Dans nos conditions expérimentales, la résistivité de la PEI déposée est de 19 MΩ.cm.

III.7. Observations par microscopies d'un dépôt de polymère d'EDA à la surface du silicium de type p

Le dépôt de polymère de l'EDA a été observé par différentes techniques, microscopie électronique à balayage (MEB) et son complément : la microscopie à force atomique (AFM), voir annexe X (ANNEXE III.C).

Le matériau sur lequel le dépôt a été effectué est le silicium de type "p" (pour conduire le courant en oxydation), parfaitement monocristallin et orienté <100>. Ce matériau peut être facilement nettoyé de tout oxyde sans traitement

mécanique, qui apporte rayures et écouissage superficiel, par simple trempage dans l'acide fluorhydrique dilué à 10% en poids environ. La surface reste avec son poli optique sans trace d'oxyde et toutes les autres impuretés sont emportées avec l'oxyde. La surface du silicium est alors recouverte d'atomes d'hydrogène⁴⁴ : chaque atome de Si superficiel est lié à un atome d'hydrogène. On est alors dans des conditions idéales pour tout dépôt et son observation, la surface restant exempte d'oxyde pendant quelques heures et parfaitement définie.

III.7.1. Observation par MEB

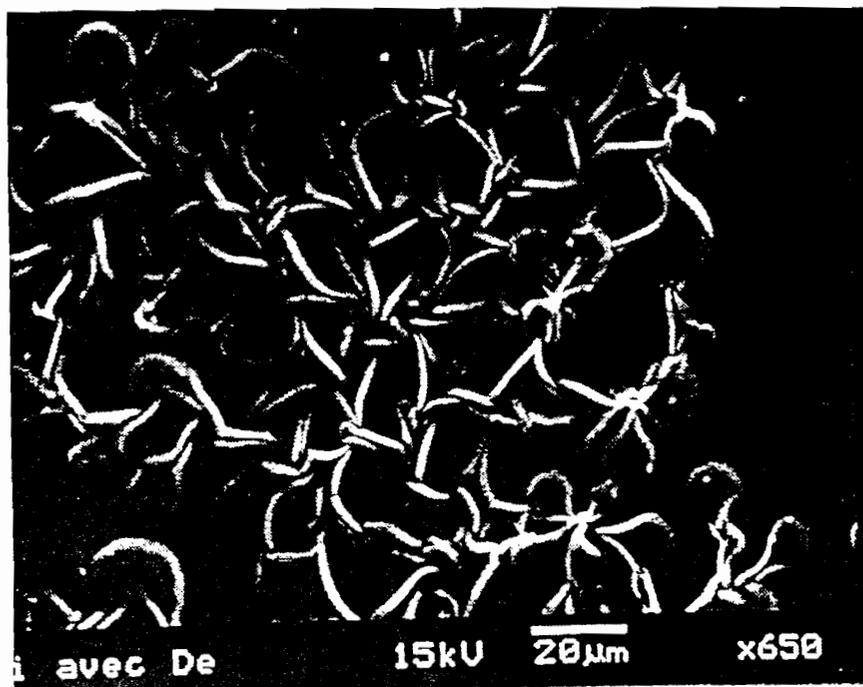


Figure III.32 : Image par MEB

⁴⁴ N. J. Harrick et K. E. Beckman, in "Characterization of Solid Surfaces", P. J. Kane et G. R. Larrabee, ed., Plenum Press, New York, 1974, p. 215-245.

Lors de la croissance d'un dépôt de polymère d'EDA, plusieurs clichés ont été pris et sur la surface des filaments se développent qui s'entrecroisent tandis que des endroits restent nus où de petits nodules sont visibles. Lorsque le dépôt s'accroît et devient plus épais, l'image par MEB devient peu contrastée et il est difficile d'observer quelque chose. En effet, le MEB ne permet pas de "voir" très bien les atomes légers qui interagissent peu avec les RX, comme l'azote et le carbone.

Il nous est donc apparu nécessaire de recourir à l'AFM.

III.7.2. Observation par AFM en mode "tapping"

L'observation par AFM, en mode "tapping", a été réalisée au sein de la Société Instrumat, sur Si <100> de type p. Elle révèle la topographie de l'échantillon quel que soit le type d'atomes comme l'atteste la figure III.33.

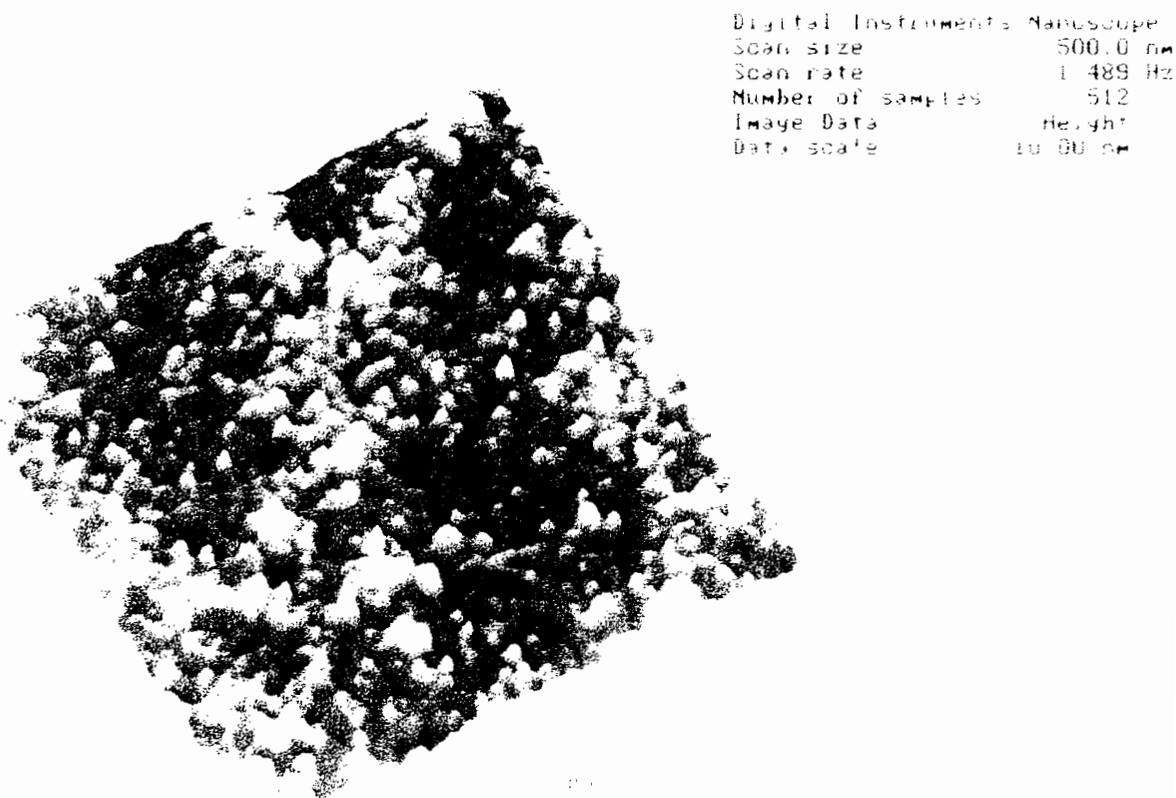


Figure III. 33 : Image par AFM en mode "tapping" sur Si (p)

Lorsque la couche recouvre tout le silicium, mince ou épaisse, l'aspect est granuleux et certainement polycristallin (Figure III.32). On retrouve l'aspect du silicium "nu" mais avec des dénivellations d'autant plus prononcées que la couche est plus épaisse.

L'image de phase montre une structure homogène. Quand la couche devient épaisse les phénomènes de frottement deviennent importants et la pointe se déplace en alternant glissement superficiel et pénétration dans la couche (ce qui a provoqué la cassure de la pointe et imposé son changement lors de la dernière analyse).

On peut retenir que comme tout dépôt électrochimique, le polymère se développe certainement à partir de certains sites du matériau de l'électrode puis croît en volume, ici sous forme de filaments qui se rejoignent ou se recouvrent pour donner finalement une structure relativement homogène et probablement polycristalline.

III.8. Influence de la phtalocyanine de cobalt dans l'électrolyte EDA+LiClO₄

La phtalocyanine de cobalt (C₃₂H₁₆CoN₈) en abrégé PcCo ou encore la tétrabenzoporphyrasine de cobalt est souvent utilisée comme catalyseur à température élevée surtout lors de la réduction de l'oxygène⁴⁵.

Du fait de la présence d'atomes d'azote, ce complexe a été utilisé au cours de nos expériences dans l'EDA à température ambiante pour tester son effet sur les courants d'oxydation et de réduction en présence d'oxygène après dépôt de polymère sur la surface de l'électrode de travail. La vitesse de balayage est de 20 mV/s pour toutes les expériences.

⁴⁵ H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann - *Katalyse an phtalocyaninen* - VCH-Verlag, Weinheim (1973) 71

III.8.1 Avec Au poli

Les voltampérogrammes sont tracés en milieu H_2SO_4 0,1 M par rapport à l'électrode ESM en présence d'oxygène, avant et après anodisation de l'électrode de travail dans l'électrolyte EDA + LiClO_4 + Phtalocyanine de cobalt.

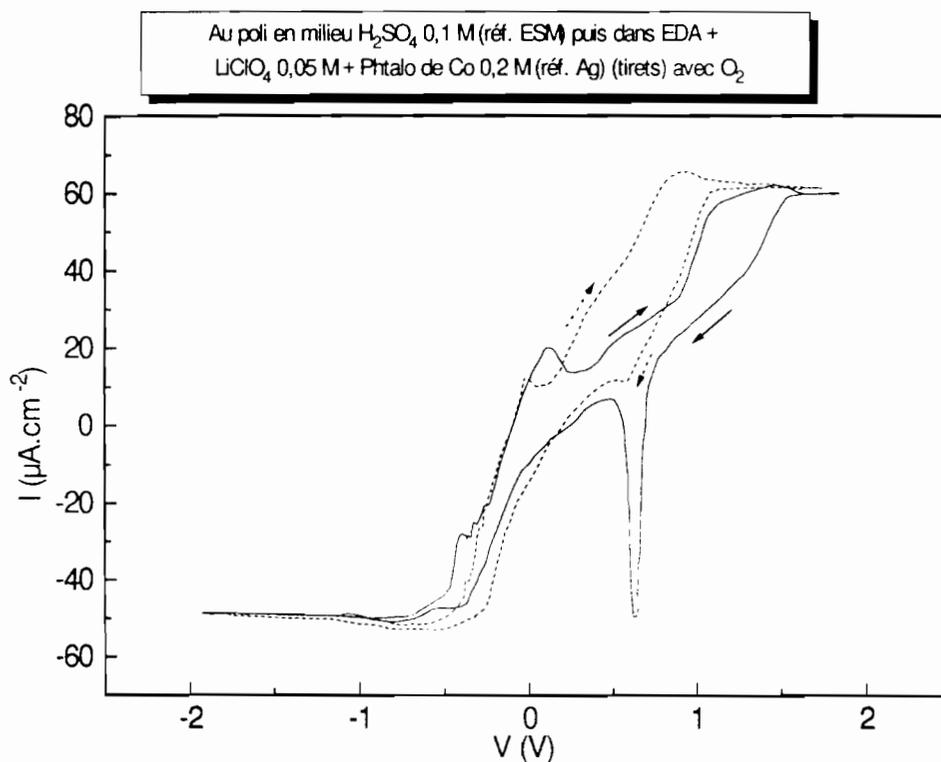


Figure III. 34 : Variation des densités de courants d'oxydation et de réduction sous l'effet de la phtalocyanine de cobalt sur l'électrode de Au poli.

L'observation des courbes montre qu'après anodisation, le voltampérogramme se déplace légèrement vers des potentiels plus faibles. On note particulièrement une forte augmentation de la densité du courant d'oxydation mais une baisse appréciable de la densité du courant d'oxydation.

III.8.2 Avec Pt poli

Les conditions d'expérience sont les mêmes que celles de Au poli.

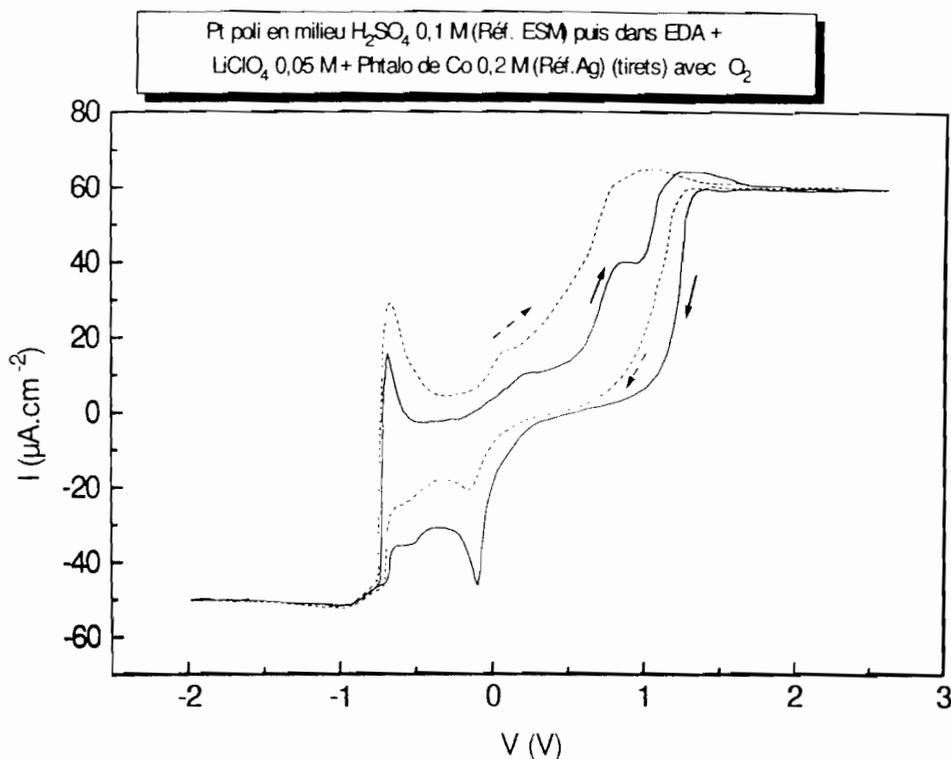


Figure III. 35 : Déplacement du voltampérogramme sous l'effet de la phtalocyanine de cobalt.

Le voltampérogramme après anodisation est décalé vers des potentiels négatifs, et l'on note, tout comme dans le cas de Au poli, une augmentation de la densité du courant de réduction. La densité du courant d'oxydation atteint quasiment le double de celle obtenue avant anodisation.

On note malgré tout que la grande adhérence du film de polymère rend négligeable l'influence de la phtalocyanine de cobalt.

Les couples de mesures (i ; V) obtenus avec les deux électrodes métalliques (Au et Pt) sont consignés dans le tableau III.2.

Tableau III. 2 : Variation des potentiels et des densités de courant sous l'effet de la phtalocyanine de cobalt.

	Avant		Après	
	Oxydation	Réduction	Oxydation	Réduction
Au poli	(0,12 ; 20,66)	(0,63 ; -49,76)	(-0,02 ; 12,14)	(0,57 ; 11,31)
Pt poli	(-0,68 ; 15,38)	(-0,10 ; -45,30)	(-0,66 ; 28,83)	(-0,14 ; -20,04)
	(0,22 ; 16,10)	(-0,48 ; -34,71)	(0,05 ; 16,59)	(-0,56 ; -24,54)

III.9. Protection du silicium poreux par un dépôt de polymère de l'EDA

Le silicium rendu poreux possède des propriétés de photoluminescence remarquables. Alors que le silicium massif a une bande d'énergie interdite de 1,15eV et émet de la lumière dans le proche infra rouge, le silicium poreux a une bande d'énergie interdite complètement différente et émet de la lumière jusque dans le bleu⁴⁶ quand il est excité. Cette propriété rend ce matériau très attractif car l'émission de lumière bleue par un laser au silicium poreux connaîtrait des applications importantes dans les lecteurs de lasers par exemple. On pourrait ainsi stocker plus d'informations, environ 4 fois plus, sur un disque compact si on utilisait la lumière bleue pour le lire au lieu de la lumière rouge actuellement.

Le silicium poreux est très facile à préparer¹ et sa porosité est ajustable, en fonction des conditions d'électrolyse, entre 30% et 90%, l'épaisseur des couches peut atteindre plusieurs centaines de microns⁴⁷, mais ses propriétés de surface évoluent vite et au bout de quelques heures il n'émet plus de lumière bleue. En effet, il est préparé par oxydation en milieu HF hydro-alcoolique et après passage du courant les atomes superficiels de Si sont liés à de l'hydrogène. Cette passivation (au sens physique) est cruciale pour les propriétés de luminescence. En effet, si on introduit quelques défauts de surface, ceux-ci se comportent comme des centres de recombinaison non radiative et ôtent au matériau ses propriétés luminescentes. Toutefois cette couverture par de l'hydrogène n'est pas très stable, et, à l'échelle de quelques heures, la surface commence à s'oxyder créant des centres de recombinaison non radiative. En effet la surface spécifique est très importante (jusqu'à 1000 m²/cm³) et donc la réactivité du matériau également.

De nombreux chercheurs ont essayé de modifier la surface du silicium poreux tant qu'elle est recouverte d'atomes d'hydrogène^{48,49}, par méthylation électrochimique^{50,51} etc...

⁴⁶ L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046-1048.

⁴⁷ G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Herino, Appl. Surf. Sci. 41/42 (1989) 604-613.

⁴⁸ J.-N. Chazalviel et F. Ozanam, chapitre " Surface modification " dans l'ouvrage " Properties of Porous Silicon ", L. Canham éd., INSPEC, IEE, Londres (1997).

⁴⁹ R. C. Anderson, R. S. Muller et C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 1393-1396.

⁵⁰ V. M. Dubin, C. Vicillard, F. Ozanam et J.-N. Chazalviel, Phys. Stat. Sol. (b) 190 (1995) 47-52.

⁵¹ T. F. Dubois, F. Ozanam et J.-N. Chazalviel, dans Proc. Vol. 97-7, P. Semuki, D. J. Lockwood, H. S. Isaacs et A. Bsiesy éd., Electrochem. Soc. Pennington, N.J. 1997

Nous nous sommes proposés de passiver la surface, donc la protéger contre l'oxydation, par un dépôt de polymère de l'EDA.

Nous présentons donc une tentative de protection du silicium poreux par la PEI préparée par oxydation de l'EDA sans avoir fait varier tous les facteurs d'une manière systématique : épaisseur de la couche, potentiel d'anodisation...

Nous avons travaillé avec un silicium très poreux (porosité environ 85%), fortement luminescent, en nous plaçant dans les conditions suivantes :

- * bain d'électrolyse HF à 50% + 7 volumes d'éthanol,
- * courant d'électrolyse de 10 mA/cm²,
- * temps d'électrolyse de deux minutes et demi, pour avoir une couche de 1 μm,
- * température : 20°C.

Cette unique tentative n'a pas été couronnée de succès sans doute à cause de la présence d'eau. Il faudrait donc la renouveler.

IV. INTERPRETATION

IV.1. Résistivité de la PEI

La différence entre les valeurs de la résistance $Re[Z]$ avant et après passivation montre bien qu'un dépôt s'est effectué sur l'électrode de travail. Dans nos conditions opératoires, une différence de $22,6 \Omega$ est due à la PEI. La résistivité correspondante est de $19 M\Omega.cm$. La conductivité électrique de ce polymère est alors de $5,17 \cdot 10^{-8} S.cm^{-1}$. Cette valeur s'expliquerait par le fait que la PEI constitue une couche protectrice se comportant comme un isolant solide sur les surfaces des électrodes en référence à l'échelle logarithmique des conductivités électriques (**Annexe III.D**).

Ce pouvoir protecteur de la PEI est d'ailleurs mis en évidence lors de l'anodisation du fait de la chute considérable du courant .

IV.2 Exploration de la surface de l'électrode modifiée dans l'EDA par microscopies

Avec le MEB, les très faibles dimensions des atomes n'ont pu être observées avec exactitude. Le détail de la structure du polymère déposé a été fourni par l'AFM de contact en mode " tapping ". Cette technique présente une structure granulaire dont les différentes composantes ont des dimensions d'environ 7 nm. Les atomes représentés en 3 dimensions sont de différentes espèces confirmant ainsi les résultats donnés par l'analyse XPS. Le polymère aurait donc une nature polycristalline comme le montre aussi l'analyse effectuée au moyen de la spectroscopie IR par réflectométrie.

La distance interatomique, pratiquement de l'ordre de l'angström, montre que le polymère déposé sur la surface de Si-p <100> est d'une très fine rugosité et prouverait l'existence des pores favorables à la détection d'ions de métaux lourds et de protons. Cette microporosité serait à l'origine du caractère très adhérent et protecteur du polymère.

IV.3. Adsorption des ions métalliques par la PEI

Au cours de l'anodisation des électrodes de Pt et de FTO, l'électrolyte a gardé sa teinte initiale. En outre, aucun dépôt n'a pu être observé dans la cellule de mesure. A la fin de l'anodisation l'électrode s'est recouverte d'un film très adhérent.

Les ions Cu^{2+} et Ni^{2+} se trouvent adsorbés par l'électrode de Pt ou de FTO anodisée car chacune d'elle présente une sensibilité vis-à-vis de ces ions. Ils sont fermement adsorbés sur les sites d'adsorption créés au cours de l'anodisation de l'électrode⁵². L'interaction entre les sites de la surface active de l'électrode et ces ions métalliques engendre les deux sortes de réponse avec des valeurs différentes des pentes des droites obtenues.

Aux faibles teneurs (jusqu'à 40 mM), la réponse linéaire de l'électrode est due à la capacité des sites d'adsorption à réagir proportionnellement à la teneur de ces ions dans les solutions analysées. Au delà de cette concentration, les sites deviennent saturés et ne peuvent suivre une réponse linéaire en fonction des concentrations. Les potentiels de l'électrode anodisée deviennent pratiquement constants.

Au cours du processus d'adsorption des ions Cu^{2+} et de Ni^{2+} sur la polyéthylèneimine, il se crée un équilibre entre les couples rédox. Le pK est égal à 9,42 et 5,60 respectivement pour $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$.

Dans le cas des complexes avec l'ammoniac, la constante d'équilibre (pK) du couple $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ varie de -0,5 à 4 alors qu'avec $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$ le pK varie de -0,09 à 2,7⁵³.

Cet écart entre ces valeurs pourrait provenir de la présence de chaînes carbonées dans la PEI.

IV.4. Compétition entre l'oxydation de Cu (0) et le dépôt de polymère sur Cu (0)

Au contraire des cas observés plus haut, avec Cu (0), l'intensité du courant d'anodisation qui atteint presque 10 mA dès le début chute par la suite puis remonte progressivement. Cette dernière étape serait le signe du détachement de la surface de l'électrode immergée du polymère qui avait commencé à se déposer.

K. K. Shiu, F. Y. Song, K. Shi - *The Electrochemical Society, Inc., Proceedings* Vol. 97-19 (1997) 248-255
G. Charlot - *L'analyse quantitative et la réaction en solution 4^e édition*, Ed. Masson et Cie (1957)

Cette situation est due au fait que la présence de l'électron solvaté favorise la formation des ions Cu^{2+} par oxydation de l'électrode $\text{Cu}(0)$. En raison du caractère fortement complexant de l'EDA vis-à-vis des ions cuivriques, l'électrolyte devient bleu. L'électrode anodisée est soumise à une compétition entre l'oxydation du cuivre et le dépôt de polymère sur la surface de cette électrode. Finalement, le premier phénomène l'emporte sur le second car à l'arrêt de l'anodisation, la surface du $\text{Cu}(0)$ est quasiment non recouverte.

Cette situation se confirme par le fait qu'en présence de groupements aminés, $\text{Cu}(0)$ peut donner des complexes semblables à ceux obtenus avec ammoniac selon les réactions:

* Avec $\text{Cu}(I)$

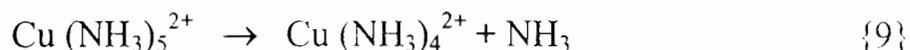
Le cation Cu^+ n'existe pratiquement pas en solution. Le degré d'oxydation +1 n'existe qu'à l'état de complexes ou de complexes peu solubles.

Avec NH_3 , il se produit l'équilibre de réaction suivant :



* Avec $\text{Cu}(II)$

Les complexes aminés sont bleu intense. Avec NH_3 , il se produit l'équilibre de réaction suivant :



IV.5. Réponse de l'électrode anodisée vis-à-vis des protons

La pente de la droite obtenue ($V = f(\text{pH})$) est de - 43 mV/unité de pH. Cette valeur, loin de la réponse nernstienne d'une électrode (60 mV/unité de pH), est tout de même indicatrice de la réaction de la surface modifiée de l'électrode anodisée vis-à-vis des protons en solution. Les ions H^+ s'insèrent dans les sites d'adsorption de la surface modifiée de l'électrode de travail et cela sur tout le domaine de pH en milieu aqueux.

La liaison entre la surface active de l'électrode et les protons, du fait de la réponse linéaire enregistrée, pourrait être considérée comme une liaison d'énergie plus petite que celle pouvant s'établir entre les protons et d'autres types d'ions en solution. Ainsi, les protons sont-ils transférés dans les sites d'adsorption de l'électrode anodisée.

Ce transfert de proton ne subit aucune situation de saturation comme nous l'avons constaté dans le cas de la détection des ions Cu^{2+} et Ni^{2+} . L'électrode anodisée répondrait plus favorablement à la détection des protons qu'à celle des ions métalliques.

En outre, l'anodisation de l'électrode après une minute donne des résultats proches de ceux obtenus au bout de 30 minutes.

Cependant, lorsque nous avons raccourci le temps d'anodisation (30 secondes), l'électrode ne présente pas de résultats significatifs. Il s'en suit qu'il existe un seuil du temps d'anodisation.

Dans nos conditions opératoires, ce temps est d'une minute.

IV.6. Influence de la phtalocyanine de cobalt sur le processus de dépôt du polymère

La présence d'atomes d'azote renforcerait le processus de dépôt du polymère sur l'électrode de travail. La raison réside dans le décalage du voltampérogramme après anodisation dans l'électrolyte composé d'EDA, de LiClO_4 et de phtalocyanine de cobalt.

De plus la présence d'orbitales d'insaturées du cobalt, métal central, permet au doublet libre de chaque atome de N de se fixer solidement et former ainsi un complexe plan carré avec un ligand complexe. Les atomes de N, en présence de EDA qui contient un électron solvaté, deviennent des centres électronégatifs, et favoriserait le phénomène de polymérisation lors de la réaction électrochimique.

En outre, le milieu basique (EDA) dans lequel les expériences s'effectuent sont un atout pour la formation du dépôt du polymère car PcCo tout comme d'autres substances chélatantes (**Annexe III.D**) telles l'antrachinocyanine de Fe (ACCFE), la tétrapyridinotétraazaporphyrine de Co (TPAP Co) sont très instables dans des solutions H_2SO_4 4,5 N même à température ambiante⁵⁴.

D'après les mesures, les variations de la valeur absolue de la densité de courant serait un indice de légère amélioration du processus de polymérisation de l'EDA et donc de dépôt de la PEI. Cependant on ne peut constater un phénomène supplémentaire du dépôt du polymère qui est fortement adhérent à la surface de l'électrode.

⁵⁴ F. Beck *Katalyse an phtalocyaninen*, Ed. Chemie Verlag (1973) 52

IV.7. Luminescence de Si poreux anodisé dans l'EDA

Après l'anodisation du silicium poreux dans l'EDA, la courbe de l'intensité lumineuse en fonction des longueurs d'onde a permis d'observer que la luminescence a lieu aux environs de 700 nm.

Le dépôt de polymère sur cette surface a donc lieu dans le proche IR. Les résultats attendus devraient situer la longueur d'onde de luminescence de l'ensemble SI (p)-polymère dans le vert et un peu dans le bleu c'est-à-dire aux environs de 470 nm.

Au stade actuel de nos investigations, les éléments de réponse qui se sont révélés négatifs mériteraient d'être approfondis en vue d'une interprétation plus conséquente des résultats obtenus. On peut soupçonner que l'eau, même en quantité très faible, puisse jouer un rôle très important surtout en oxydation et produire la croissance d'oxyde(s) qui est (ou sont) très néfaste(s) pour la luminescence même à l'état de traces.

Conclusion

Le dépôt de la polyéthylènimine sur la surface d'électrodes métalliques et semiconductrices à partir de l'éthylènediamine montre une couche protectrice très adhérente ayant une structure très vraisemblablement polycristalline. Ce polymère se comporte comme un capteur.

En effet, l'électrode anodisée dans l'EDA se recouvre de polymère et répond linéairement à des concentrations d'ions métalliques (Cu^{2+} et Ni^{2+}) inférieures à 40 mM. Dans ces conditions les sites d'adsorption sont aptes à insérer ces ions.

Au delà de cette teneur en solution, les sites deviennent saturés et les potentiels acquièrent dès lors des valeurs quasiment constantes. L'effet de saturation ainsi remarqué dans le cas des ions métalliques indique la limite de détection supérieure du capteur constitué.

En revanche, ce phénomène n'est pas rencontré dans le cas du transfert de protons. La réponse de l'électrode recouverte de polymère demeure linéaire dans tout le domaine de pH exploré.

Au bout de 30 minutes comme en une seule, les résultats de mesures montrent que les sites d'adsorption du polymère déposé à la surface de l'électrode sont aptes à réagir avec les protons.

Ce résultat important pourrait permettre d'utiliser ce capteur non seulement comme un instrument de mesure des teneurs des ions métalliques mais également comme un indicateur de pH.

Perspectives

Les biocapteurs électrochimiques peuvent apporter quelques contributions déterminantes en donnant accès à la sélectivité et aux dosages multiparamétriques, au moyen d'appareillages simples et peu coûteux.

Parmi les problèmes majeurs rencontrés dans la mise en oeuvre des biocapteurs à l'échelle industrielle, il faut citer essentiellement la stabilité et la stérilisation. En effet, l'emploi d'enzymes, de cellules, de micro-organismes dans les éléments sensibles pose le problème de leur vieillissement et exclut la

stérilisation par voie thermique. La mesure impose donc un prélèvement et introduit un retard dans la connaissance de l'état du milieu.

Quoi qu'il en soit, la connaissance en temps réel de l'état d'un milieu est plus que jamais d'actualité et, au même titre que d'autres approches développées, les biocapteurs sont certainement appelés à jouer un rôle grandissant dans le domaine de l'analyse chimique qualitative et quantitative⁵⁵.

⁵⁵ G. S. Wilson, Y. Zhan, G. Reach, D. Moatti-Sirat, M. Poitout, D. R. Thevenot, F. Lemonnier, J. C. Klein - *Clin. Chem.*, 38 (1992) 1613-1617

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] W. Kern et E. Brenneisen - *J. Prakt. Chem.*, **159** (1941) 193
- [2] C. R. Dick and G. E. Ham - *J. Macromol. Sci. Chem.* **Vol. A4 n° 6** (1970) 1301-1314
- [3] T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii - *Polym. J.*, **Vol.3 n° 1** (1972) 108
- [4] T. Saegusa and S. Kobayashi - *Macromolecular Synthesis*, Ed. J. A. Moore **Vol. 9** (1985) 57-59
- [5] T. Saegusa and S. Kobayashi - *In Polymeric amines and ammoniums salts*,. Ed. E. J. Goethals (Pergamon) (1984)
- [6] R. Tanaka, I. Ueoka, Y. Takaki, K. Kataoka and S. Saito - *Macromolecules*. **Vol. 16 n° 6** (1983) 849-853
- [7] A. Zubov, M. Vijaya Kumar, M. N. Maesterova and V. A. Kabanov - *J. Macromol.Sci.Chem.*, **Vol A 13 n° 1** (1979) 111-131
- [8] T. Saegusa, H. Ikeda and H. Fujii - *Macromolecules* **Vol. 5 n° 1**(1972)108
- [9] P. Ferruti and R. Barbucci - *Advances Polym.Sci.* **Vol. n° 58** (1984) 55-92
- [10] S. Kobayashi, K. Hiroishi, M. Tokunoh and T. Saegusa - *Macromolecules* **Vol. 20 n° 7** (1987) 1496-1500
- [11] E. A. Bekturov, S. E. Kudaibergenov, G. M. Zhaimina, Y. P. Saltykov and B. Y. Pelmenstein - *Makromol. Chem., Rapid Commun* . **Vol. 7**, (1986) 339-343
- [12] H.Tbal, D. Le Maguer, J. Morcellet, M. Delporte and M. Morcellet - *React. Polym.*, **Vol. 17** (1992) 207-217
- [13] C. Chang, D. D. Muccio, T. St. Pierre, C. C. Chen and C. G. Overberger - *Macromolecules*. **Vol. 19 n° 3** (1986) 913-916
- [14] S. Kobayashi, H. Shirasaka, K. D. Suh and H. Uyama - *Polym. J.*, **Vol 22 n° 5** (1990) 442-446
- [15] S. Kobayashi, T. Tanabe, T. Saegusa and F. Mashio - *Polym. Bull.*, **Vol. 15** (1986) 339-343
- [16] B. Martel and Morcellet. - *J. Applied Polym. Sci* **Vol. 51** (1994) 443-451
- [17] C. J. Bloys Van Trelong and A. J. Staverman - *J. Royal Netherlands Chem. Soc.* **Vol. 93 n°6** (1974) 171-178
- [18] L. Janus - *Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.* (1991)
- [19] G. Crini - *Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.* (1995)
- [20] D. L. Clapper - *I. B. M. U. S. Patent Database.* 5512474 (1994)
- [21] F. V. Distefano and P. A. Macungie- *I. B. M. U. S. Patent Database.* 5264467 (1993)
- [22] P. H. Lau and D. F. Hockessin - *I. B. M. U. S. Patent Database.* 495 (1990)
- [23] J. Boudrant, G. Corrieu, P. Coulet - *Capteurs et mesures en*

- biotechnologie* Ed. Tec Doc. (1994)
- [24] M. L. Sanderson *Instrumentation Reference Book*. Ed. B. E. Nolting, Butterworths (1988)
- [25] H. Brauer - *Adv. Biochem. Eng.*, **13** (1979) 86-119
- [26] J. Buffle, C. Belmont and M. L. Tercier - *The Electrochemical Society, Inc., Proceedings*, **Vol 97 - 19** (1997) 477-479
- [27] W. Wroblewski, B. Mirzynska, Z. Brzozka - *Chem. Anal.*, **41** (1996) 697
- [28] G. K. Mac Millan - *Biochemical Measurement and Control*, Ed. Instrument Society of America, Triangle Park, NC, U.S.A. (1987)
- [29] S. Mathison, R. Goines and Eric Bakker - *The Electrochemical Society, Inc., Proceedings*, **Vol 97 - 19** (1997) 647-653
- [30] A. M Bond. - *J. Electroanal Chem.*, **50** (1974) 285
- [31] M Sluyters-Rehbach. and J. H Sluyters. - *Ibid.*, **4** (1970) 1-9
- [32] H. Kojima and A. J. Bard- *J. Electroanal Chem.*, **63** (1975) 117
- [33] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin - *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis.*, Plenum Press, New York, (1981)
- [34] J. W. Hearle, J. T. Sparrow, P. M. Cross - *The use of scanning electron microscopy*, Pergamon Press, New York, (1972)
- [35] F. Maurice, L. Meny, R. Tixier - *Microanalyse et microscopie électronique à balayage*, Editions de physique, Orsay (France), (1985)
- [36] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 57.
- [37] G. Binnig, C. F. Quate et Ch Berger, *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 930.
- [38] O. Marti, B. Drake et P. K Hansma, *Appl. Pys. Rev.* **51** (1987) 484
- [39] J. N. Israelachvili in “ *Intermolecular and Surface Forces* ”, Academic Press Ed. (1985).
- [40] F. F. Abraham, I. P. Batra et S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1314.
- [41] P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker, *Science* **242** (1988) 209.
- [42] Q. Zhong et coll., *Surface Science Letters* **290** (1993) L688.
- [43] G. Charlot et B. Trémillon- *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Ed. Gauthier-Villars (1963)
- [44] N. J. Harrick et K. H. Beckman, in “ *Characterization of Solid Surfaces* ”, P. F. Kane et G. R. Larrabee, éd., Plenum Press, New York, 1974, p. 215-245
- [45] H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann - *Katalyse an phtalocyaninen.*, Ed. Georg. Tieme Verlag (1973) 71
- [46] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 1046-1048.
- [47] G. Bomchil, A. Halimaoui et R. Herino, *Appl. Surf. Sci.* **41/42** (1989) 604-613.
- [48] J.-N. Chazalviel et F. Ozanam, *chapitre “ Surface modification ” dans*

- l'ouvrage " Properties of Porous Silicon "*, L. Canham éd., INSPEC, IEE, Londres (1997).
- [49] R. C. Anderson, R. S. Muller et C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 1393-1396
- [50] V. M. Dubin, C. Vieillard, F. Ozanam et J.-N. Chazalviel, *Phys. Stat. Sol. (b)* **190** (1995) 47-52.
- [51] T. F. Dubois, F. Ozanam et J.-N. Chazalviel, *dans Proc. Vol. 97-7*, P. Scmuki, D. J. Lockwood, H. S. Isaacs et A. Bsiesy éd., *Electrochem. Soc. Pennington, N.J.* (1997)
- [52] K. K. Shiu, F. Y. Song, K. Shi - *The Electrochemical Society, Inc., Proceedings*, **Vol. 97-19** (1997) 248-255
- [53] G. Charlot - *L'analyse quantitative et la réaction en solution 4è édition*, Ed. Masson et Cie (1957)
- [54] F. Beck - *Katalyse an phtalocyaninen.*, Ed. Georg. Tieme Verlag (1973)53
- [55] G. S. Wilson, Y. Zhan, G. Reach, D. Moatti-Sirat, V. Poitout, D. R. Thevenot, F. Lemonnier J. C. Klein - *Clin. Chem.*, **38** (1992) 1613-1617

CONCLUSION

Conclusion générale

Ce travail s'est déroulé sur deux thèmes qui ont trait à la modification de surface par électrochimie et tout particulièrement par anodisation. L'un concerne la microgravure (et aussi le décapage, l'amincissement) par photodissolution d'un semiconducteur III-V, InP de type n, et l'autre concerne la polymérisation électrochimique, anodique, non connue jusqu'à maintenant, des diamines primaires qui conduit au greffage d'un polymère particulièrement intéressant, la polyéthylènimine, PEI, sur la surface non seulement de semiconducteurs mais aussi de matériaux divers, métaux ou carbone vitreux.

Le deuxième thème, par ses applications aux capteurs qui peuvent mettre en jeu des électrodes semiconductrices comme des électrodes métalliques est très important, d'autant plus qu'on ne savait pas jusqu'à maintenant greffer, d'une manière simple, sur les surfaces, la PEI qui est une enzyme synthétique. On peut aussi envisager l'immobilisation de catalyseurs (par exemple, phtalocyanines, hétéropoly-acides...) à la surface de ces mêmes matériaux. La potentialité des applications de la polymérisation de ces diamines primaires dépasse donc le cadre de l'électrochimie des électrodes semiconductrices ce qui la rend encore plus remarquable.

Dans la première partie, l'étude du mécanisme de photodissolution de InP-n, nous avons pu montrer que le nombre d'électrons est soit 6, soit 8 électrons selon l'anion de l'électrolyte acide, chlorure ou sulfate. L'intensité de la lumière ne semble donc pas influencer le mécanisme qui ne dépend que de la nature de l'anion qui était la question posée. Au cours de cette étude nous avons pu nous familiariser avec les concepts de la photoélectrochimie sur électrodes semiconductrices, concepts qui sont importants pour les capteurs et que nous n'avons pas pu, faute de temps, explorer totalement.

Dans la deuxième partie nous avons étudié la polymérisation anodique de l'éthylènediamine. Ce travail, commencé pendant cette thèse en 1996, a soulevé beaucoup d'intérêt dès son début pour plusieurs raisons :

- jamais la polymérisation électrochimique de l'éthylènediamine pure n'avait été observée, bien que cette diamine ait été souvent utilisée comme solvant en électrochimie, la réaction observée est donc totalement nouvelle.
- le polymère est fortement " accroché " à la surface du matériau d'électrode qu'il soit métallique, semiconducteur ou en carbone vitreux et est pratiquement insoluble dans le solvant usuel.
- le mécanisme et la formation du composé formé étaient à déterminer, ce qui est toujours passionnant pour un chimiste,

- les applications de tout polymère pouvant être créé à une interface sont très grandes et tout nouveau polymère différent de ceux déjà connus possède obligatoirement des applications différentes, nouvelles et intéressantes,
- enfin, très vite, on a soupçonné que c'était la polyéthylèneimine (PEI) linéaire, polycristalline qui se formait, composé très difficile à préparer par voie chimique et quasiment impossible à mettre en œuvre en dépôt alors qu'il a toutes les propriétés, exceptionnelles, de la polyéthylèneimine ramifiée mais qui, elle, est totalement soluble dans l'eau malheureusement.

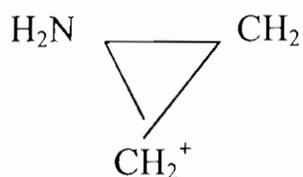
Au cours de cette seconde partie du travail nous avons donc réussi à déterminer la formule du composé polymère qui se forme d'une part et son mécanisme de formation électrochimique d'autre part.

Ainsi nous avons pu montrer qu'il se forme de la polyéthylèneimine polycristalline linéaire très majoritairement. Cette méthode d'obtention de la PEI est tout à fait originale. Puisque, par voie chimique, il est très difficile de fabriquer ce polymère linéaire, il faudra essayer de le synthétiser en plus grandes quantités. Parmi les quelques caractérisations physico-chimiques du polymère nous avons pu montrer son intérêt comme électrode indicatrice du pH

Les perspectives d'avenir de la PEI préparée anodiquement sont, entre autres, les suivantes :

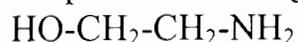
- le développement de capteurs,
- la protection-modification-passivation... des surfaces de matériaux divers comme les semiconducteurs,
- la modification d'électrodes par incorporation, dans la couche de PEI, de composés pouvant catalyser des réactions (phtalocyanines, polyoxo-anions...),
- la synthèse d'une plus grande quantité, si c'est possible, de PEI polycristalline ou d'une PEI modifiée, toujours par voie électrochimique
 - par électrolyse de l'EDA, "diluée" dans un solvant "neutre", c'est-à-dire non réactif vis-à-vis du carbocation, à définir donc, ce qui rendrait la synthèse plus importante (PEI plus soluble?). Cela exclut des solvants portant des groupements donneurs d'électrons, par exemple des groupements nitrile –comme l'acétonitrile- ou des groupements amino (primaires)... On pourrait peut être envisager d'utiliser des amines secondaires ou tertiaires pour dissoudre l'EDA. On pourrait aussi envisager de travailler sous ultra sons pour éviter l'adsorption du polymère sur le matériau.
 - par oxydation électrochimique de mélanges EDA/co-solvant/réactif puisque par électrolyse on crée un carbocation très réactif.

Par exemple : copolymérisation de l'EDA et d'une amine primaire telle que la n-propylamine (qui s'oxyde plus difficilement que l'EDA) ; on aurait toujours formation de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+$ puis obtention de $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ ou éventuellement de :



qui peut réagir sur l'amine primaire $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, pour donner, pour certains chemins réactionnels, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

On pourrait envisager d'autres composés, peut être l'éthanolamine ?



Et on aurait dans certains chemins réactionnels



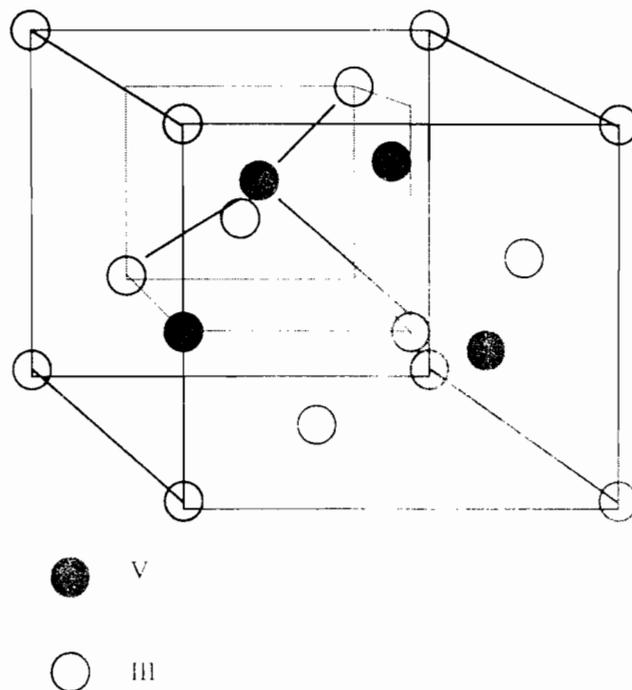
Etc.

d'un mélange EDA : aziridine (est-ce possible ?) ou d'un mélange EDA : eau (on aurait des terminaisons aldéhyde $-\text{CHO}$).

ANNEXES

*Annexe I.A***Quelques propriétés à 300 K du semiconducteur InP**

paramètre de la maille (Å)	5,868
permittivité relative (ϵ/ϵ_0)	12,4
largeur de bande interdite (eV)	1,35
masse effective de l'électron (m_0)	0,0796
mobilité des électrons pour $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	3200
mobilité des trous pour $p = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	150
conductivité thermique (W/cm.K)	0,74
température de fusion (K)	1100

*Annexe I.B***Structure zinc-blende de la plupart des semiconducteurs III-V**

Annexe I.C

Etablissement de la relation du courant de pic i_p en fonction de la concentration de l'espèce oxydante (C_{O^*})

Soit la réaction $Ox + n e^- \rightleftharpoons Red$. On suppose que la concentration initiale de Red en solution est nulle.

Cela est justifié par le fait qu'à l'issue de la photodissolution de l'électrode semiconductrice InP-n, il n'y a en solution que In^{3+} ; la concentration en In est considérée comme étant nulle.

De plus, le potentiel initial est choisi de telle sorte que le pic de In^{3+} soit aisément exploitable.

Dans le cadre de la méthode utilisée (EMGP), la diffusion qui a lieu dans la cellule polarographique est sphérique et semi-infinie. L'expression du courant de pic qui en découle est issue de la diffusion linéaire additionnée d'un terme correctif due à la sphéricité de la goutte de mercure.

En tenant compte d'une variation linéaire du potentiel avec le temps, à la vitesse v , le potentiel, à un instant donné, est:

$$E(t) = E_i - vt \quad (1)$$

avec:

E_i : le potentiel initial

v : vitesse de réaction

t : temps

Le transfert de charge étant supposé rapide, les concentrations de l'espèce oxydante et de l'espèce réductrice à l'électrode sont données par la loi de Nernst

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} \quad (2)$$

avec:

$C_{Ox}(0,t)$: concentration de l'espèce oxydante au centre de l'électrode à goutte de mercure pendante à l'instant t

$C_{Red}(0,t)$: concentration de l'espèce réductrice au centre de l'électrode à goutte de mercure pendante à l'instant t

$E^{0'}$: potentiel standard du couple rédox

R : constante des gaz parfaits

T: température absolue
 F: constante de Faraday
 n: nombre d'électrons mis en jeu

On déduit de (2), la relation suivante:

$$\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E - E^{0'})\right] \quad (3)$$

En combinant (1) et (3), il vient:

$$\frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Red}(0,t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{0'})\right] \quad (4)$$

La dépendance du rapport $\frac{C_{Ox}}{C_{Red}}$ avec le temps complique le problème. Le traitement mathématique a été fait successivement par Randles et Sevcik puis Nicholson et Shain.

En appliquant le théorème de convolution et en faisant intervenir l'application de la transformation de Laplace aux équations de diffusion, on obtient:

$$C_{Ox}(0,t) = C_{Ox}^* - \left[nFA(\pi D_{Ox})^{-1/2} \right]^{-1} \int_0^t i(\tau)(t-\tau)^{-1/2} d\tau \quad (5)$$

τ étant une variable auxiliaire et

$$C_{Ox}^* = \lim_{r \rightarrow \infty} C_{Ox}(r,t) = C_{Ox}^*$$

r étant le rayon de la goutte de mercure.

En faisant intervenir uniquement les équations de la diffusion linéaire semi-infinie, les conditions initiales et le bilan du flux de matière, on obtient, par utilisation d'une méthode numérique, la relation

$$i = nFA C_{Ox}^* (\pi D_{Ox} \sigma)^{-1/2} \chi(\sigma t) \quad (6)$$

avec:

$\chi(\sigma t)$: nombre sans dimension

D_{Ox} : coefficient de diffusion de l'oxygène

Les équations ont été résolues sur ordinateur (Nicholson et Shain) par un développement en série (Sevcik, Reimuth) et résolues sur ordinateur et

calculée analytiquement au moyen d'une intégrale calculée numériquement par Matsuda et Ayabe puis Golktein.

En tenant compte des valeurs tabulées de $\chi(\sigma t)$ et de σ , puis en posant $O_x = 0$, on obtient:

$$i_p = 0,4463nFAC_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_o^{1/2} \quad (7)$$

Si l'on exprime A en cm^2 , D_o en cm^2/s , C_o^* en mol/cm^3 et v en V/s , l'expression de i_p en ampères à la température de 25°C s'écrit:

$$i_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} C_o^* \quad (8)$$

Dans les conditions de diffusion semi-infinie et pour une réaction de redissolution sur EGMP, il convient de tenir compte de la forme sphérique de la goutte. Dans ce cas, on retranche au terme obtenu en diffusion linéaire (terme plan), un terme correctif de sphéricité exprimant que la surface du champ de diffusion établi se rétrécit dans le temps en raison du gradient de concentration à l'intérieur de la goutte.

Finalement, le courant de pic est donné par la relation:

$$i_p = A D_o^{1/2} C_o^* \left[2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} v^{1/2} - \frac{0,725 \cdot 10^5 n D_o^{1/2}}{r_0} \right] \quad (9)$$

avec :

i_p : courant de pic (A)

A : aire de la goutte (cm^2)

D_o : coefficient de diffusion dans Hg (cm^2/s)

v : vitesse de balayage (V/s)

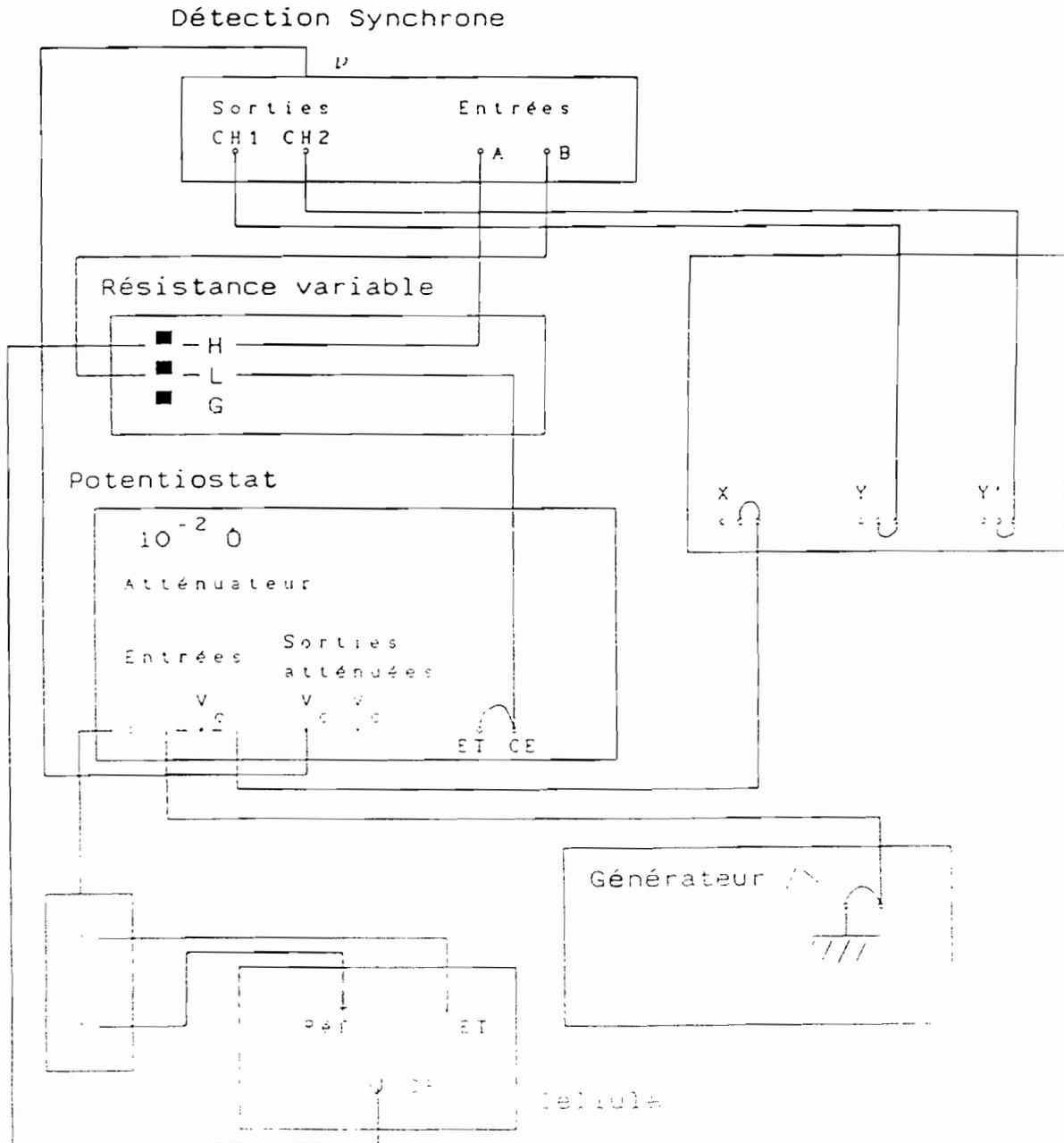
n : nombre de charge

r_0 : rayon de la goutte (cm)

C_o^* : concentration de l'élément dosé (mol/cm^3)

Annexe I.D

Montage pour la mesure de Capacité



Annexe I.E

Photocourant

a. Principe

Si on éclaire le semiconducteur avec une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite, on crée des paires électron-trou, en particulier des électrons photogénérés dans la B.C. qui étaient absents avant l'éclairement.

Pour faire varier le flux lumineux tout en conservant la même source lumineuse, on intercale entre la cellule électrochimique et la source de lumière des filtres de différentes densités optiques qui ne coupent aucune longueur d'onde mais qui les atténuent.

b. Mesure de photocourant

Les mesures de photocourant sont obtenues par variation de la densité du flux lumineux (ou nombre d'électrons photogénérés), en intercalant entre la source lumineuse et la cellule électrochimique différents filtres optiques qui atténuent l'intensité lumineuse.

Les densités optiques sont données suivant la relation:

$$D = \log \frac{I_0}{I}$$

avec:

D: densité optique du filtre

I₀: intensité incidente

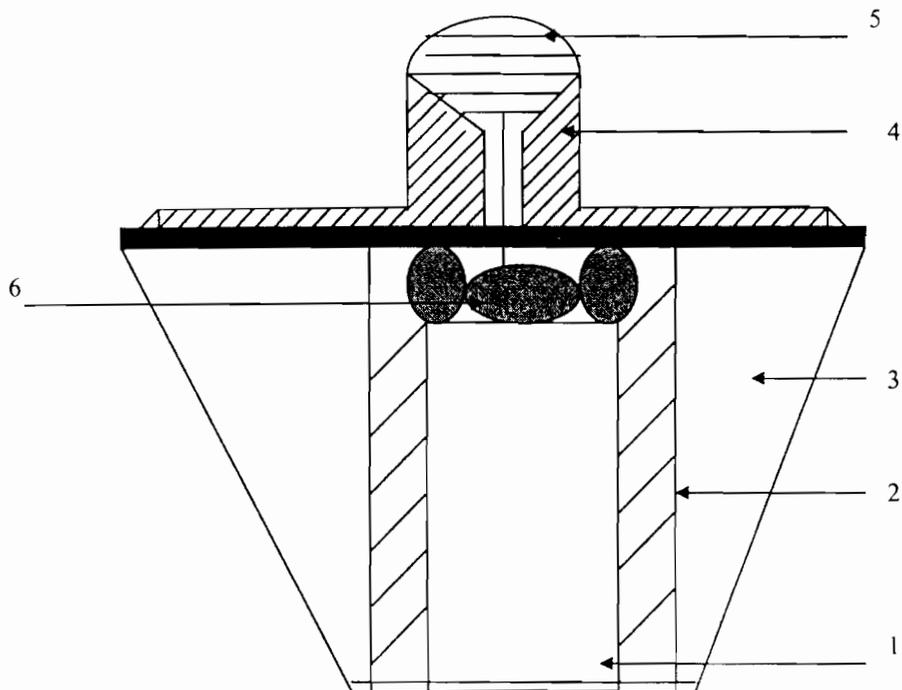
I: intensité transmise (éclairant le SC)

Le rapport d'atténuation de l'intensité lumineuse I_0 (I_0/I) est alors de la forme

$$\frac{I_0}{I} = 10^D$$

Les différents rapports d'atténuation de l'intensité lumineuse I_0 sont indiqués dans le tableau suivant :

Densité optique D	I_0/I
4,14	13803,84
2,97	933,25
2,16	144,54
1,58	38,02
0,99	9,77
0,52	3,31

*Annexe I.F***Montage de l'électrode InP de type n**

1: Electrode semiconductrice

2: Résine isolante

3: Support Téflon

4: Ensemble en inox permettant de visser l'électrode sur le support tournant

5: Récupération du contact par Araldite conductrice à l'argent

6: Contact ohmique

Un mauvais contact peut provenir:

* d'une mauvaise adhésion des billes d'indium. Ces billes doivent assurer le contact ohmique. Dans ce but, elles sont placées sur le semiconducteur dans un four sous hydrogène dont la température est comprise entre la température de fusion de la bille et celle du SC. La température utilisée est de 350°C

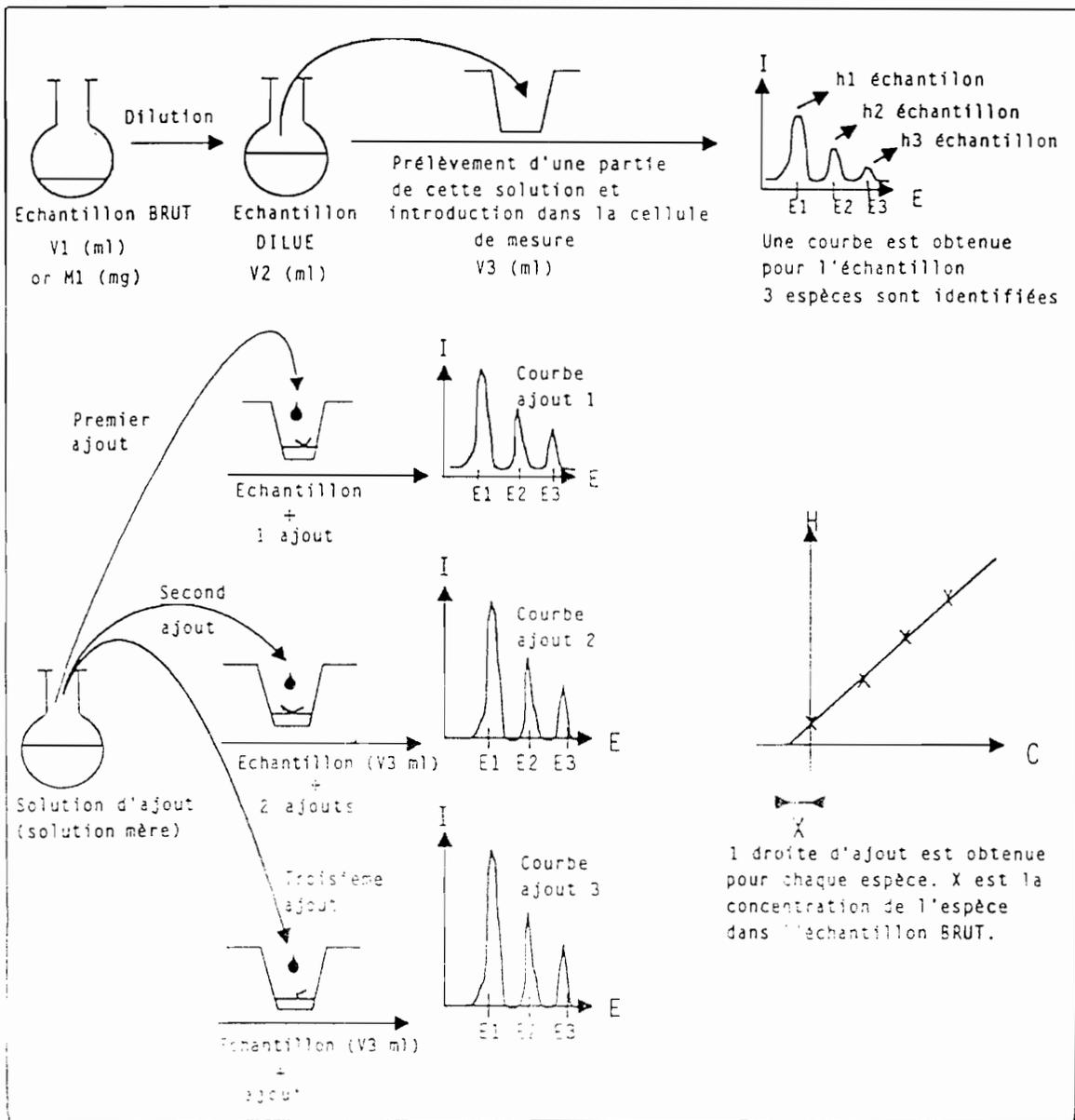
* du vieillissement de la laque d'argent qui s'écaille à ce moment

* du clivage de l'échantillon

* d'une surface accidentée (mauvaise repartition de la résine) d'où une hétérogénéité d'arrivée des espèces.

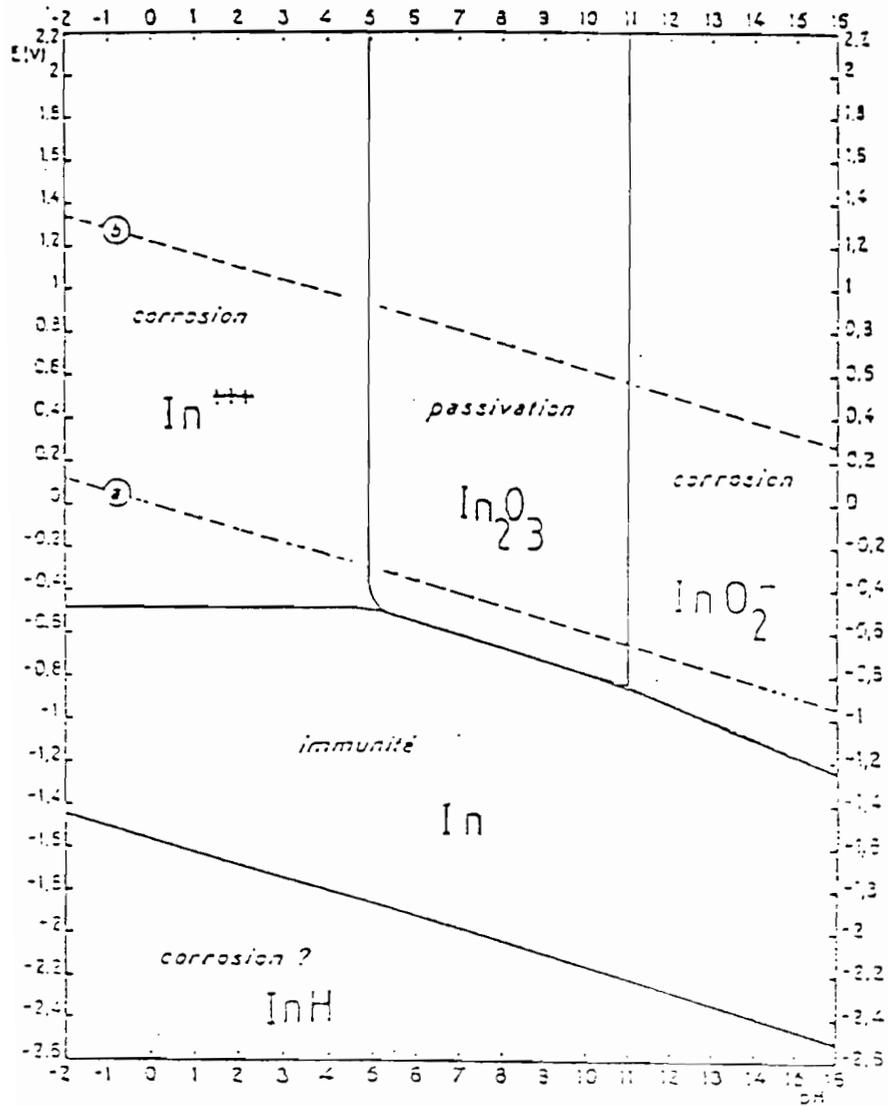
Annexe I.G

Détermination de la concentration d'un échantillon par la méthode des ajouts dosés



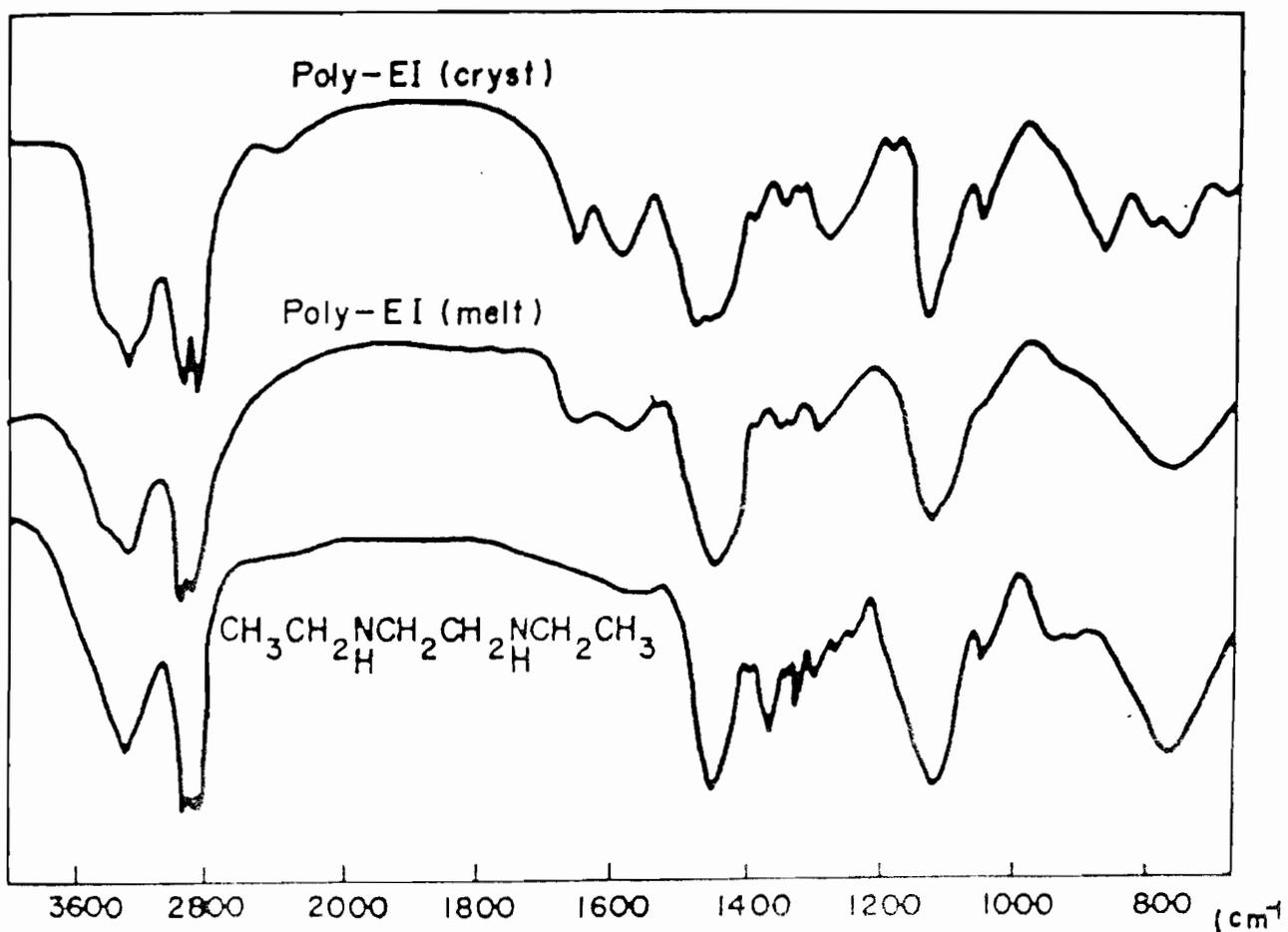
Annexe I.H

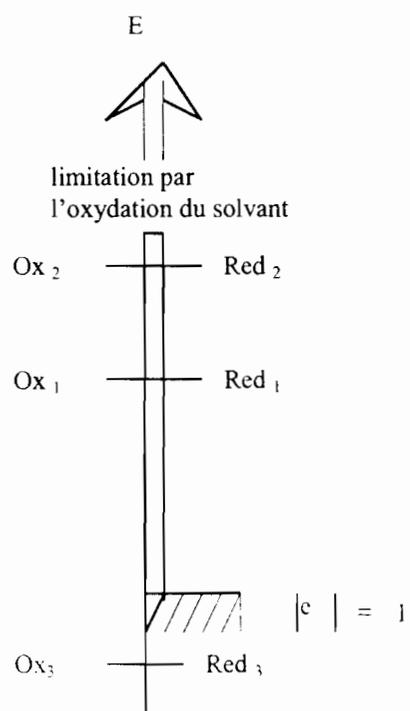
Diagramme tension-pH de l'indium



Annexe III.A

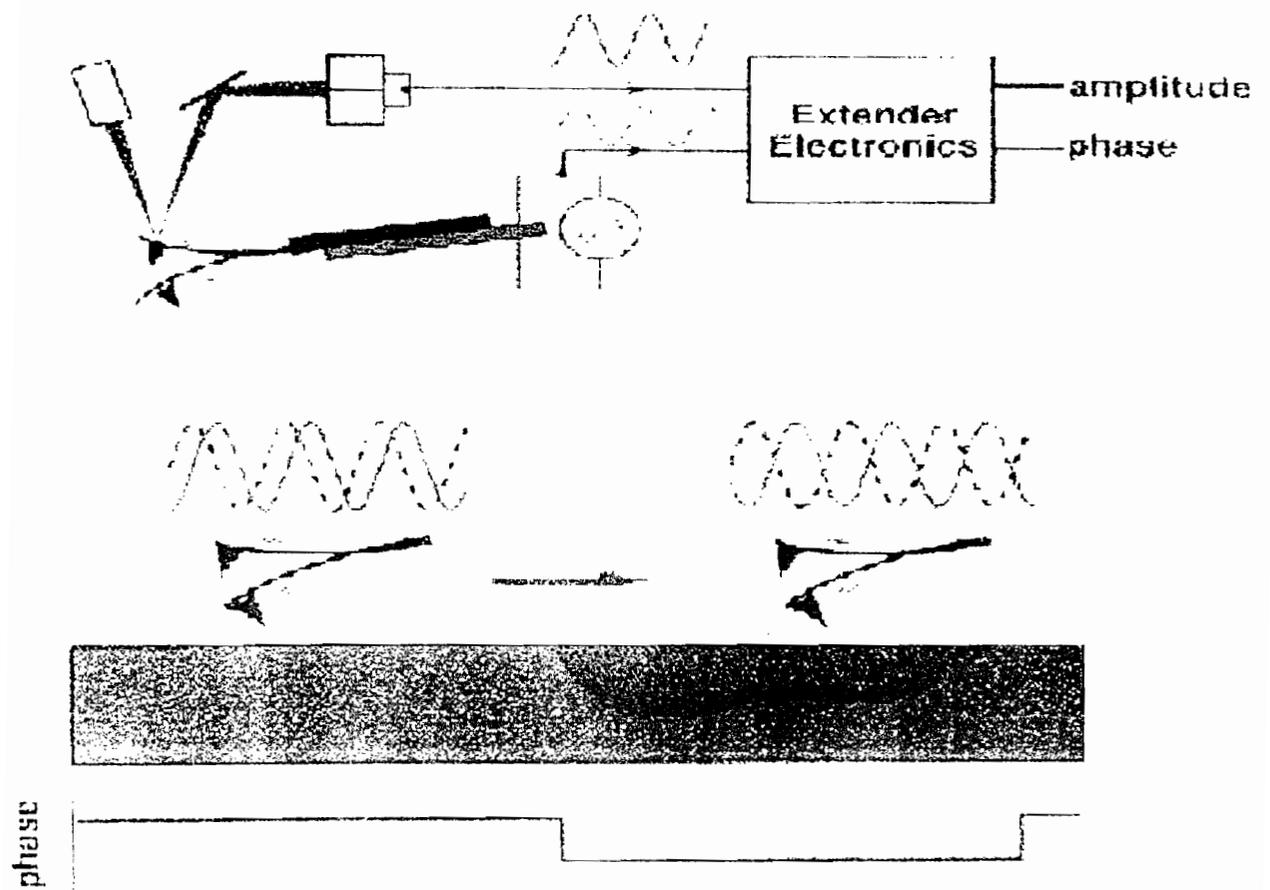
Spectres IR de la polyéthylèneimine sous formes polycristalline et liquide puis de la N,N' diéthyléthylènediamine

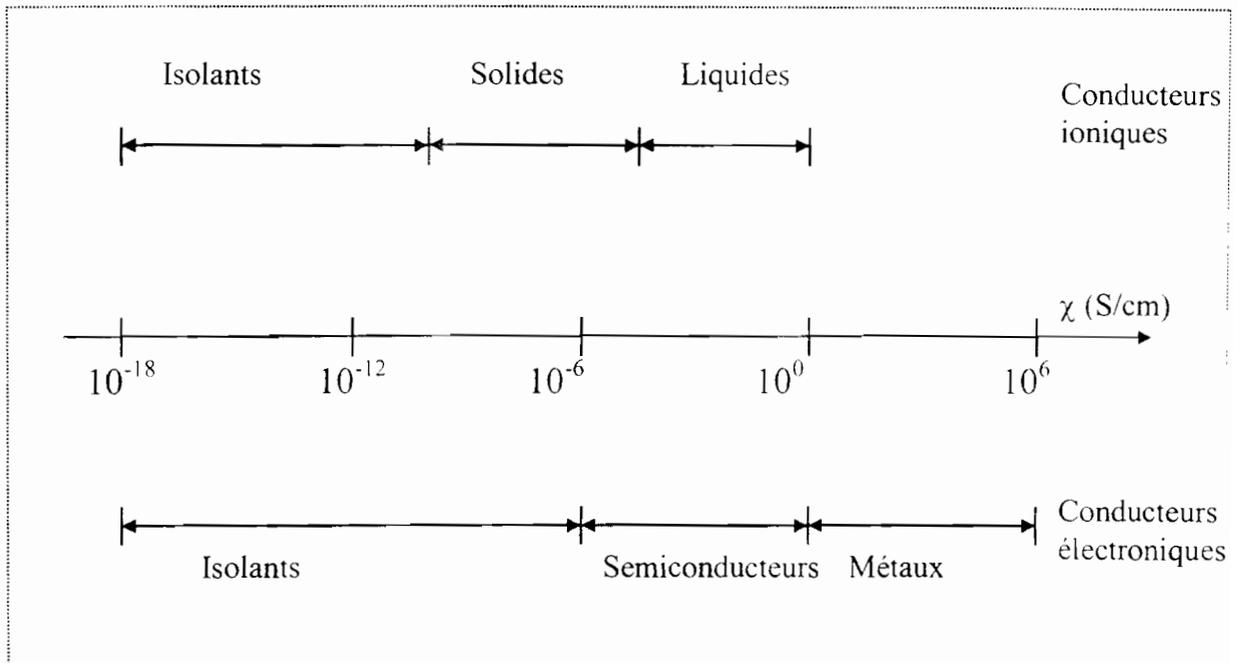


*Annexe III.B***Echelle des potentiels dans un solvant qui solvate l'électron**

Annexe III.C

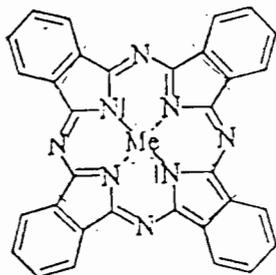
Microscopie à effet de force atomique



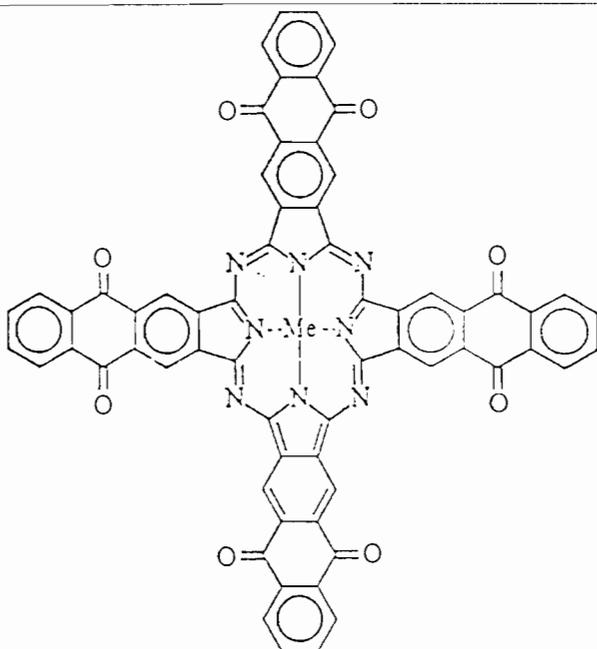
*Annexe III.D***Echelle logarithmique des conductivités électriques**

Annexe III.E

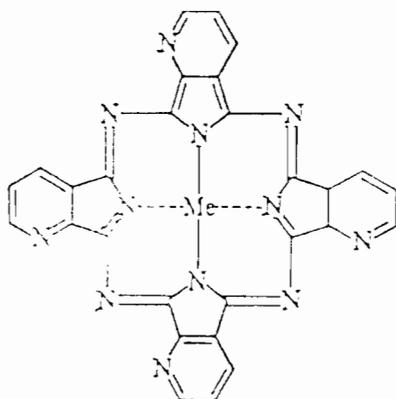
Noms et structures de quelques composés chélatants métalliques



	Fe
Phtalocyanine de	Co
	Ni
	Cu



Anthraquinocyanine (ACC) de Me (Fe)
--



	Fe
Tetrapyrroline tetraazaporphyrin	Co
	Ni

Réalisé par le Service Imprimerie de la
DELEGATION ILE DE FRANCE OUEST ET NORD
1 Place Aristide briand - 92195 Meudon Cedex - Tél 01 45 07 50 50 - Fax 01 45 34 46 96

