

N° d'ordre :

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIORAT

Département de chimie

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Appliquée

Par

KHANICHE BRAHIM

SUJET

**Elaboration et Caractérisation d'une électrode modifiée
(Silicium/poly(pyrrole fonctionnalisé)-cuivre)**

Soutenu publiquement ledevant le jury composé de :

Dr. Merrouche Abdellah	Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Président
Dr. Zouaoui Ahmed	Université Ferhat Abbas, Sétif	Rapporteur
Dr. Dakhouche Achour	Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur
Pr. Douadi Tahar	Université Ferhat Abbas, Sétif	Examineur
Dr. Mokrani Cheikh	Université Mohamed Boudiaf, M'sila	Examineur

Promotion : 2009

Remerciements

Ce mémoire présente le travail effectué au Laboratoire de Croissance et de Caractérisation de Nouveaux Semi-conducteurs à l'Université Ferhat Abbas de Sétif sous la direction du Professeur Zegadi Ameer. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes plus vifs et sincères remerciements vont à Monsieur Ahmed. Zouaoui Maître de conférences, qui a initié et suivi mes recherches avec beaucoup de patience et de compétence. Je tiens également à lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide efficace qu'il m'a apportée et le temps qu'il m'a consacré.

Je suis très honoré par la présence, dans le jury, de Monsieur Abdellah Merrouche, docteur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila, je le remercie d'avoir accepté et d'en être le président. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens également à remercier les membres du jury, Monsieur Tahar Douadi, Professeur à l'Université de Sétif et Messieurs Achour Dakhouche et Cheikh Mokrani, docteurs à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepté de participer et de juger ce travail.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire (LCCNS), en particulier Monsieur : H. Benamrani, Maître assistant à l'Université de Sétif, pour ses conseils efficaces.

Mes meilleures salutations sont adressées à tout le personnel administratif, technique ainsi qu'à tous mes amis pour leur soutien moral.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
-----------------------------------	-----------

CHAPITRE I : GENERALITES ET DEFINITIONS

I - Introduction.....	02
II-GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES	
CONDUCTEURS.....	02
II-1 Introduction.....	02
II-2- Historique sur les polymères organiques conducteurs.....	02
II-3- Types de polymères conducteurs	04
II-3-1- Polymère conducteur électronique.....	04
II-3-1-A- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	04
II-3-1-B- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	04
II-3-2- Polymères conducteurs ioniques.....	05
II-4- Application des polymères conducteurs.....	05
II-4-1-Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques.....	05
II-4-2-Transport électrique.....	05
II-4-3-Electrochromisme.....	06
III- RAPPELS SUR LES SEMI- CONDUCTEURS.....	06
III-1-les bandes d'énergie et les semi –conducteurs	06
III-2- Notion de métal, isolant et semi-conducteur.....	06
a)-Les métaux.....	07
b)- Les semi-conducteurs.....	07
c) -Les isolants	07
III-3-Dopage des semi –conducteurs	07
III-4- Types des semi- conducteurs	07
III-4-1- Semi- conducteurs de type <n>	07
III-4-2- Semi- conducteurs de type <p>.....	08
III-5-Interface entre semi-conducteur et électrolyte.....	09

III-5-1 -Double couche.....	09
III-5-2-Couche de charge d'espace.....	10
IV- GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITIONS.....	12
IV -I- Définition.....	12
IV -2-Principe de l'électrodéposition	12
IV -3- Généralités sur le Cuivre.....	13
IV-3-1- Description et propriétés du cuivre et ses alliages.....	13
IV-3-1-a- Propriétés atomiques.....	14
IV-3-1-b- Propriétés physiques.....	14
IV-3-1-c- Divers propriétés.....	15
IV-3-2- Application du cuivre et de ses alliages.....	15
V- GENERALITES SUR LES ELETRODES MODIFIEES.....	15
V-1-Introduction.....	15
V-2-Définition	16
V-3-types d'électrodes modifiées.....	16
V-3-1- Electrodes modifiées par un film métallique.....	16
V-3-2- Electrodes modifiées par un film de polymères "Cas de poly pyrrole".....	16
V-3-2-a- Electropolymérisation du pyrrole.....	16
V-3-3-Electrodes modifiées par un film de polymères incorporé avec des micro- Particules métalliques.....	18
V-3-3-a-Technique d'incorporation des particules métalliques dans des films Polymériques.....	18
Méthode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique.....	18
Méthode B: Echange d'ion, puis réduction électrochimique.....	18
VI-APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES.....	19
VI-1- Electrode modifiée contenant des microparticules métalliques pour L'hydrogénation électrocatalytique.....	20
REFERENCES DU CHAPITRE I.....	21

**CHAPITRE II: TECHNIQUES D'ELABORATION ET DE
CARACTERISATION**

1- Produits chimiques	23
I-1- Solvants.....	23
I-2- Electrolytes supports.....	23
I-3- Réactifs.....	23
II--TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES	23
II-1-La Voltampérométrie cyclique (V.C)	23
II-1-a- Principe de la méthode.....	23
II-1-b-Avantage de la méthode.....	26
II-2-La Chronoampérométrie	26
II-3-La Coulométrie	28
II-3-a- Principe de la méthode.....	28
II-4-La Spectroscopie d'Impédance	29
II-5-Characterisations par rayon X	31
II-5-1- Application aux couches minces.....	32
II-5-2-Condition d'analyse de nos échantillons par DRX.....	33
REFERENCES DU CHAPITRE II	34

**CHAPITRE III: ELECTRODEPOSITION DE CUIVRE SUR
n – SILICIUM**

I - PROTOCOLE DU TRAITEMENT CHIMIQUE DE SURFACE DE SILICIUM " Cas générale "	35
II - Caractérisation du substrat par spectroscopie d'impédance	35
III- CARACTERISATION PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE	37
III-1- Etude du comportement électrochimique de Cu/ n –Si(100)	37
III-2-Etude cinétique de dépôts de cuivre sur n-Si(100)	38
III-2-1-a- Influence de la vitesse de balayage.....	38
III-2-1-b- Influence de la concentration de milieu.....	40
III-2-1-c- Influence du pH de la solution électrolytique.....	40
IV- CARACTERISATION PAR CHRONOAMPEROMETRIE	42

REFERENCES DU CHAPITRE III.....	44
--	-----------

CHAPITRE IV : ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE

D'UN MATERIAU COMPOSITE : p-Si/ poly(PAB) –CUIVRE

I- ETUDE ELECTROCHIMIQUE SUR SILICIUM.....	45
I-1-Etude électrochimique du monomère sur électrode de carbone vitreux.....	45
I-2-Etude électrochimique du monomère sur électrode de silicium.....	46
I-2-1-Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte de support.....	46
I-2-2- Electropolymérisation du monomère sur silicium.....	47
II - CARACTIRISATION PAR COULOMERTIE.....	49
II-1- Electrodeposition du polymère à courant imposé.....	49
II- 2-Influence du courant imposé	50
III- ETUDE DE L'INCORPORATION DU CUIVRE DANS LES FILMS DE POLYMERE.....	52
III -1-Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant avec des cations de cuivre.....	52
III-2- Incorporation du cuivre dans le polymère.....	53
IV-2-1- Etude électrochimique du cuivre sur p-Si(100).....	53
IV-2-2- Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du cuivre déposé.....	54
IV- CARACTIRISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DU MATERIAU COMPOSITE.....	55
IV-1- Etude du matériau composite silicium/polymère.....	55
IV-2 Etude du matériau composite silicium/polymère-cuivre	56
V-CARACTERISATION PHYSIQUE.....	57
V-1-Analyse structurale par Rayons X.....	57
REFERENCES DU CHAPITRE IV.....	60
CONCLUSION GENERALE.....	61

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, les nouveaux défis posés par l'évolution de l'électronique, la détection ou la photovoltaïque et la prévention des corrosion chimiques poussent les chercheurs à envisager le couplage de la microélectronique du silicium avec des métaux ou des matières organiques, donc la modification de l'interface de silicium est un point de passage obligé pour les développements futurs de ces domaines.

Les principales méthodes de dépôt métallique ou des films polymériques sur le silicium sont à ce jour le spin coating, l'évaporation ou le dépôt par chimisorption.

Une voie alternative prometteuse pour créer un lien d'interface fort entre le silicium / métal ou silicium / polymère est la déposition par voie électrochimique.

Le présent travail consiste en une contribution à la préparation et à la caractérisation des couches de cuivre et des polymères déposées sur des substrats de silicium du type **n** et **p**.

Ce mémoire est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à des données théoriques, des généralités sur les polymères organiques, les semi-conducteurs et à des rappels sur les électrodes modifiées et leur applications.

Dans le second chapitre on y décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'électrodéposition et les méthodes de caractérisation physiques telles que la voltammétrie cyclique, la coulométrie et la spectroscopie d'impédance.

Le troisième chapitre englobe les principaux résultats de l'électrodéposition des couches de cuivre et leur caractérisation par les méthodes électrochimiques et spectroscopiques.

Le dernier chapitre consacré à l'élaboration et à la caractérisation des électrodes de silicium modifiées par un film de polymère contenant des particules métalliques de cuivre.

CHAPITRE I
GENERALITES ET DEFINITIONS

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons des notions générales sur les polymères organiques conducteurs, les semi-conducteurs, les métaux de transition, les électrodes modifiées et leur applications, suivie de quelques définitions et notions générales sur les métaux de transition tel que le cuivre. Nous clôturons ce chapitre par une description des techniques d'élaboration des électrodes modifiées et leurs domaines d'applications.

II - GENERALITES SUR LES POLYMERES ORGANIQUES CONDUCTEURS

II-1- Introduction

L'apparition des matériaux plastiques ou polymères obtenus par l'enchaînement d'un grand nombre d'unités (ou monomères) structurellement identiques a constitué l'une de révolutions industrielles les plus importantes du XXe siècle. Tout en offrant une résistance et une plasticité souvent comparables a celles des métaux, les polymères présentent de très important avantages : ils sont plus légers, plus faciles à mettre en œuvre et leurs prix de revient est nettement moins élevé

Aujourd'hui, les polymères ont envahi notre vie quotidienne, des biens de consommation les plus courant jusqu'aux l'application de pointe dans les secteurs de l'espace et de l'aéronautique.

II-2- Historique sur les polymères organiques conducteurs

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19^{ème} siècle. En 1862, LETHEBY a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine. Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les autres solvants organiques [1,2]. Des expériences antérieures ont démontré que l'oxydation de l'aniline conduit à des oligomères [3].

En 1979 DIAZ et ses collaborateurs [4], ont produit le premier film flexible et stable, il s'agit du polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S/cm). Le film déposé à la surface de l'électrode est obtenu par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) en milieu acétonitrile sur une électrode de platine. De même, des films de

polythiophènes (PTH) et de polyfuranne (PFU) ont été aussi obtenus par oxydation de leur monomère [5]

En 1977, HEEGER et MAC DIARMID [6, 7], ont montré que le dopage de la polyaniline par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10. Le succès de dopage de la polyaniline (PANI), équivalent dans la terminologie électrochimique à une oxydation ou une réduction. Ceci a encouragé les mêmes auteurs à tester la polyaniline comme électrode active dans les batteries rechargeables.

Les résultats prometteurs qui ont été trouvés, ont régénéré de grands efforts en vue de concevoir des batteries à bases de polymères organiques conducteurs conjugués. En même temps, des travaux sur l'étude d'autres polymères conducteurs ayant des propriétés similaires que celle de la polyaniline (PANI) ont été découvertes tels que le polypyrrole (PPY) et le polythiophène (PTh), (figure 1).

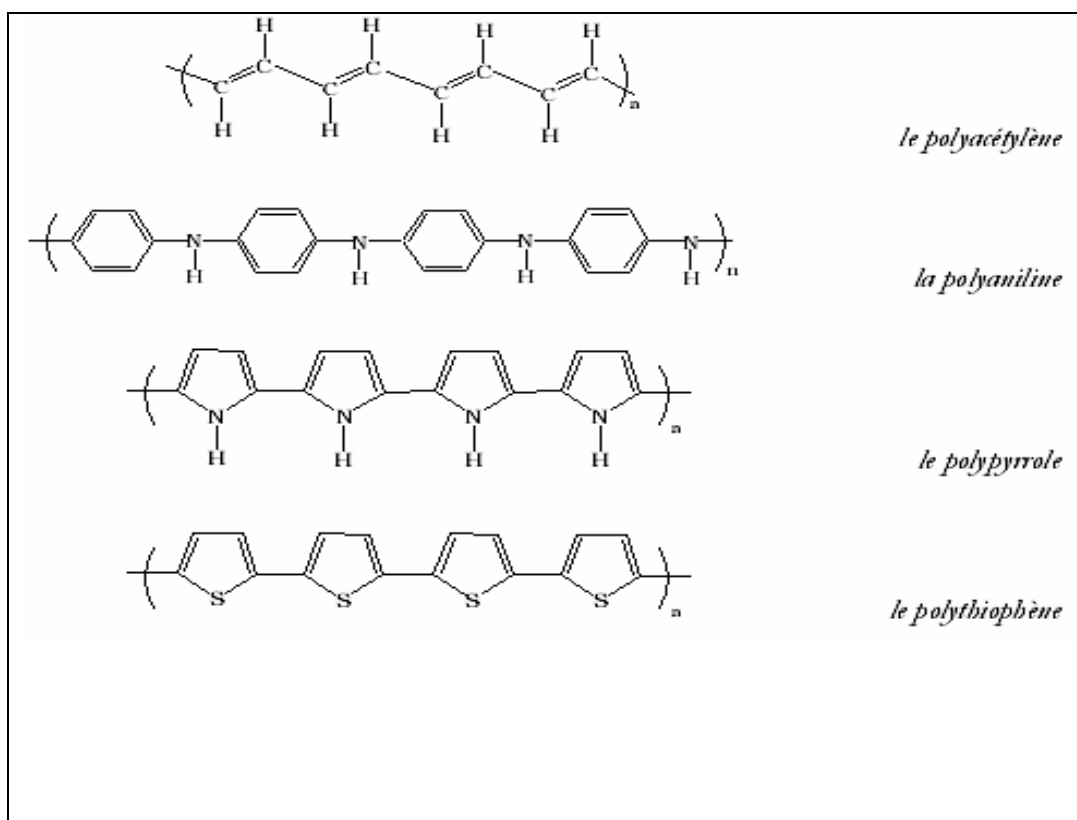


Figure 1: Structure de quelques polymères organiques conducteurs.

II-3- Types de polymères conducteurs :

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

II-3-1- Polymère conducteur électronique

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

II-3-1-A- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites [8,9].

II-3-1-B- Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure 2). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

Quelques Structures conjuguée sont représentées dans la figure suivante.

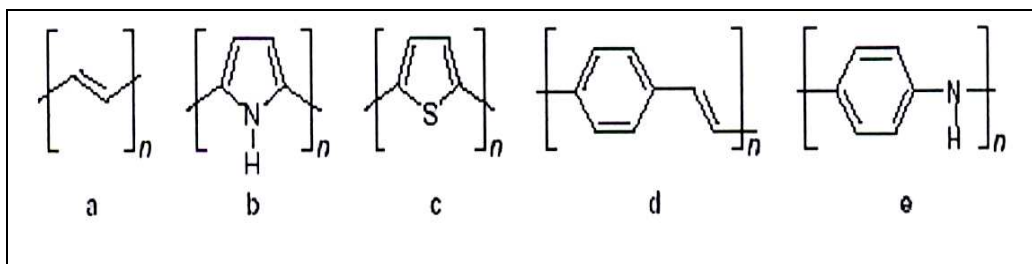


Figure 2: Structure conjuguée des PCI, avec (a) : poly acétylène, (b): poly pyrrole, (c): poly thiophène, (d): polyphénylène vinylique et (e): polyaniline.

II-3-2- Polymères conducteurs ioniques

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères / sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules [8].

II-4- Application des polymères conducteurs

Le champ d'applications possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport de signal électrique, l'électrochromisme.

II-4-1-Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimique est essentiellement le polyacétyle, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (*de* 1 à 3V). Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO_4^- par exemple) dans une cellule appropriée [10], ce qui provoque une différence de potentiel entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable (40 à 100W/kg), et sa puissance massique serait très intéressante (1KW/kg).

II-4-2-Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressantes pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [11].

II-4-3-Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène. Une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point d'écrans plats pour affichage ou pour télévision .

III- RAPPELS SUR LES SEMI-CONDUCTEURS

III-1- les bandes d'energie et les semi –conducteurs

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [12-13]. La figure (3) indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite (E_g), située entre ces deux bandes. Les isolants sont donc de très mauvais conducteurs d'électricité. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semi-conducteur[14].

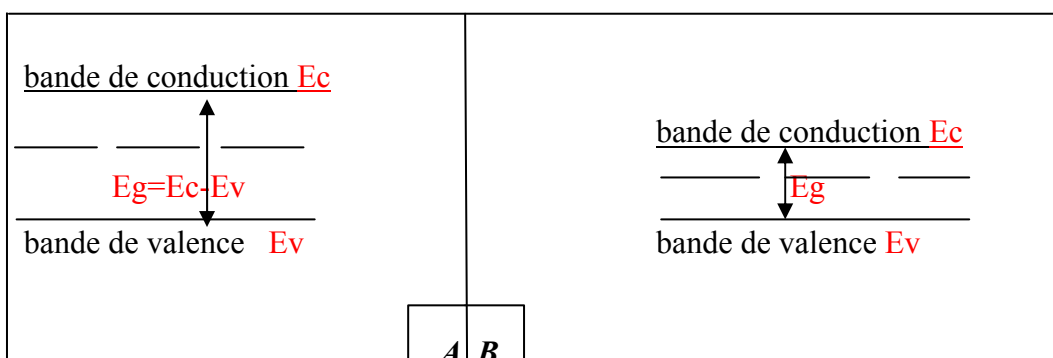


Figure 3 : Structure des bandes dans A- les isolants et B- les semi –conducteurs .

III-2- Notion de métal, isolant et semi-conducteur

Selon les propriétés électriques des éléments, on distingue 3 types de matériaux :

a) Les métaux : ils sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer comme exemple l'or, l'argent et le cuivre.

b) Les semi-conducteurs: ils sont caractérisés d'une part, par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et d'autre part, par une conductivité moyenne. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. La résistivité électrique est comprise entre 10^{-4} et 10^{-6} $\Omega.m$; elle est supérieure à celle des conducteurs (10^{-8} $\Omega.m$) et inférieure celle des isolants (10^{22} $\Omega.m$).

c) Les isolants: ils sont caractérisés par une plus grande bande interdite que celles des semi-conducteurs et une mauvaise conductivité.

III-3-Dopage des semi -conducteurs

Le dopage par addition des substances en quantité contrôlée conduit à une amélioration de la capacité des semi-conducteurs pour le transport du courant [15]. Ces impuretés (substances) influent sur le nombre d'électrons présent dans la couche externe, leur taille atomique devra être voisine de celle du cristal. Pour le silicium de numéro atomique 14, les dopants possibles sont d'une part, le bore ($Z=3$) et l'aluminium (13) et d'autre part, le phosphore ($Z=15$) et l'arsenic ($Z=32$). La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la quantité d'impureté introduite dans le cristal. Cependant, au-dessus de 10^{19} atomes de dopants / cm^3 (soit 1 pour 10000 atomes de silicium), l'édifice cristallin tend à se désorganiser. Il est à noter que le dopage produit deux types de semi-conducteurs.

III-4- Types des semi-conducteurs

Un concept important qui intervient pour les semi-conducteurs est celui de niveau de Fermi, E_F . On le définit comme l'énergie pour laquelle la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique est $\frac{1}{2}$. Pour un semi-conducteur de type n , E_F se trouve légèrement au-dessous de la limite de bande de conduction. De même, pour le semi-conducteur de type p , E_F se trouve juste au-dessus de la limite de la bande de valence.

III-4-1- Semi- conducteurs de type <n>

Dans ce type de semi-conducteurs, la conductivité électrique peut être attribuée aux électrons de la bande de conduction, qui sont les transporteurs principaux, les trous qui participent dans une moindre mesure à la conductivité sont les transporteurs secondaires

[16]. Lorsqu'on dope un cristal de silicium avec une quantité minime de phosphore, les atomes de phosphore comportent 5 électrons de valence, tandis que les atomes de silicium ont 4 électrons. Pour s'intégrer à la structure du silicium, chaque atome de phosphore doit céder un électron. Comme l'indique l'illustration dans la figure 4, Le niveau d'énergie des atomes de phosphore dits donneurs est très proche de la bande de conduction. L'énergie thermique peut à elle seule entraîner le passage des électrons de valence (supplémentaire) à la bande de conduction et les atomes de phosphore se transforment en ions immobiles, P^+ [14].

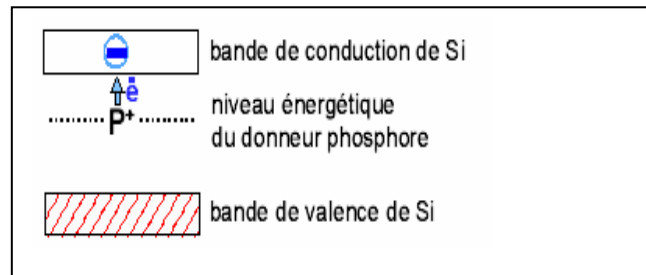


Figure 4 : Bande d'énergie d'un semi-conducteur extrinsèque de type $<n>$

III-4-2- Semi- conducteurs de type $<p>$

Introduisons dans un cristal un atome de l'aluminium qui n'a que de 3 électrons dans sa couche externe. Il mettra en commun ses 3 électrons avec les 3 des 4 de silicium voisins, la figure 5 indique que le niveau d'énergie des atomes d'aluminium, dit accepteurs, se situe légèrement au dessus de la bande de valence. les électrons passent donc facilement de la bande de valence au niveau accepteur, ou il forment des ions négatifs immobiles (Al^-) et se crée simultanément des phototrous dans la bande de valence. Etant donné que la conductivité électrique dans les semi-conducteurs de ce type p est essentiellement attribuable au déplacement des phototrous [14].

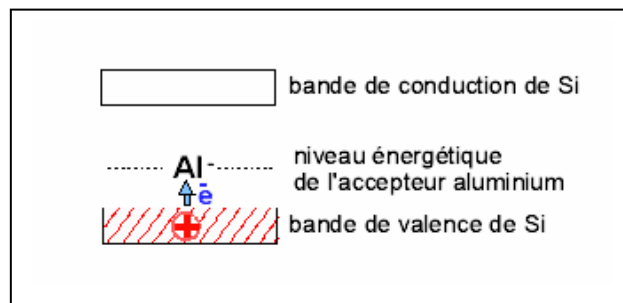


Figure 5 : Bande d'énergie d'un semi-conducteur extrinsèque de type $<p>$.

III-5-Interface entre semi-conducteur et électrolyte

La mise au contact d'une électrode semi conductrice (ESC) avec une solution contenant un couple rédox (dont les constituants sont supposés non réactifs vis-à-vis du matériau de l'électrode) tend à produire comme avec une électrode métallique, un état d'équilibre caractéristique du couple rédox au sein de la solution. Compte tenu du développement de E_F en deux termes, dont l'un est lié au potentiel électrique local ϕ , cette égalisation des niveaux de Fermi à l'équilibre se traduit par l'établissement entre les deux phases (ESC et solution) d'une différence de potentiel électrique (interne) $\Delta\phi_{eq}$ (ddp de Galvani), dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mis en jeu.

Cette ddp électrique s'établit dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface, dans laquelle existe par conséquent un champ électrique. Ce champ est responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface (de la même manière que se charge un condensateur). La charge totale est liée à la ddp globale $\Delta\phi = \phi^{ESC} - \phi^{sol}$ et à la capacité C de l'interface, soit [16]:

$$q_{ESC} = q_{sol} = C \cdot \Delta\phi \quad (I)$$

(q et C sont considérées par unité d'aire de l'interface).

Habituellement, la densité de charge libre qui existe dans le semi-conducteur est extrêmement faible comparée avec la densité de charge libre qui existe dans la solution électrolytique .

Cela résulte en une distribution de la charge étendue à travers une plus grande région dans le semi-conducteur que dans l'électrolyte, la charge électrique est constituée par un excédent d'anions sur les cations (charge < 0) ou inversement (charge > 0) selon le signe de $\Delta\phi$.

III-5-1 -Double couche

L'étude des interfaces métal/solution a montré que, du côté de cette dernière. Cet excédent se trouve réparti dans une couche dite couche diffuse (couche de Gouy Chapman), où les ions solvatés de signes contraires ont leurs concentrations qui s'égalisent progressivement en s'éloignant de l'électrode, cette couche diffuse étant séparée de la

surface de l'électrode par la couche dite de Helmholtz (couche compacte, sans charge électrique dans l'idéal) ; d'où la dénomination de double couche électrique donnée à l'ensemble. L'épaisseur de la couche de Helmholtz est de l'ordre de 3 à 4 Å, tandis que la couche diffusé peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'Ångströms, selon la concentration de l'électrolyte. Tandis que l'épaisseur variant en sens inverse de cette dernière.

III-5-2-Couche de charge d'espace

Du côté de l'électrode, la distribution de la charge qui contrebalance celle de la couche ionique d'un métal est différente à celle d'un semi-conducteur. Dans un semi-conducteur, où la densité de porteurs libres est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge se répartit dans une couche de plusieurs dizaines d'Ångströms d'épaisseur, appelée par les physiciens du solide couche de charge d'espace (analogue à la couche ionique diffuse précédente ; figure 6.

En effet, la couche de charge d'espace étant équivalente à une capacité C_{SC} en série avec la capacité de la couche de Helmholtz C_H , et la charge dans les deux couches étant la même en valeur absolue, on peut écrire [en conséquence de la relation (I)] que:

$$\frac{\Delta\phi_{SC}}{\Delta\phi_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (\text{II})$$

La capacité différentielle C globale d'une interface ESC/solution, seule accessible expérimentalement, est exprimée en fonction de C_{SC} et C_H par la relation :

$$1/C_d = (1/C_H) + (1/C_{SC}) \text{ (capacités en série).}$$

La conséquence essentielle de variation du potentiel électrique ϕ dans le semi-conducteur près de l'interface est la variation des niveaux d'énergie électronique (qui varient comme $-q_e\phi$, où q_e représente la charge électrique élémentaire dans la couche de charge d'espace, où se produit ainsi une «courbure» des bandes de conduction et de valence. Ainsi, les valeurs de n et p à la surface sont les suivantes:

$$n_{Surf} = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta\phi_{SC}\right) \quad (\text{III})$$

$$p_{Surf} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta\phi_{SC}\right) \quad (\text{IV})$$

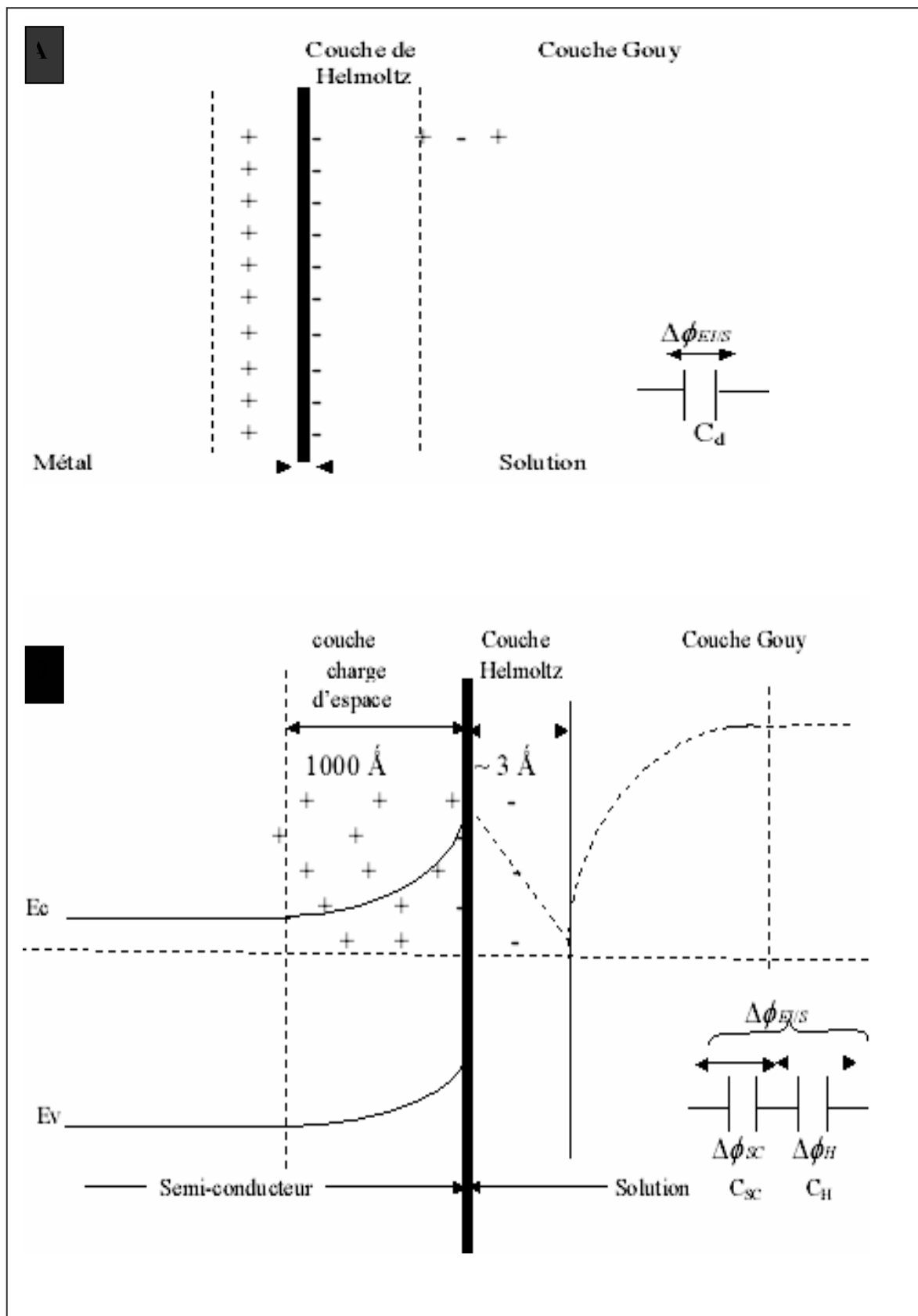


Figure 6 : Structure de l'interface : (A)métal/solution (B) semi-conducteur/solution

IV- GENERALITES SUR LES METAUX DE TRANSITION

IV-I- Définition

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbital d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitaux d se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

Règle de HUND

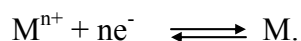
C'est un principe empirique, lorsqu'une couche d'orbitale est occupé par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

Une autre caractéristique des métaux de transition est la facilité de former des complexes avec des molécules porteuses de paires d'électrons (ligands). Ceux-ci s'unissent aux métaux de transition par des liaisons de coordination (ou liaison dative), nettement plus faible que la liaison de covalence.

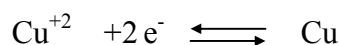
IV-2-Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition" est très simple, : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels.

Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule. Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt métallique constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Exemple:



Le dépôt des métaux peut être effectué soit à potentiel imposé correspondant au pic de réduction de l'ion, soit par balayage successif. Il dépend essentiellement du matériau, de l'électrolyte et du milieu réactionnel (solvant, pH, concentration). Dans notre travail nous nous intéressons au dépôt du cuivre .

IV-3- Généralités sur le Cuivre

La découverte du cuivre et ses premières utilisations remontent au néolithique, environ 8000 ans av J. C. Déjà à l'époque, les contemporains de l'Age de la pierre connaissaient la malléabilité du métal, rencontré à l'état natif, qui permettait de fabriquer de façon simple des outils en les modelant par martelage.

IV-3-1-Description et propriétés de cuivre et ses alliages

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Il est de couleur rougeâtre résiste à l'air et à l'eau mais, il se patine lentement en présence de carbonate. Le cuivre exposé à l'air s'oxyde lentement en formant une patine de couleur verte, caractéristique de certains édifices ou statue.

Avec l'or, le seul métal naturellement coloré, Le meilleur conducteur de l'électricité et la chaleur après l'argent. Présence moyenne dans l'ensemble de l'écorce terrestre: 55 g à la tonne est cependant assez faible. On le trouve le plus fréquemment sous forme de sulfure ou de sulfosel, le cuivre est rarement utilisé pur.

Le cuivre offre à cet égard les meilleures caractérisations après l'argent, métal plus rare et plus cher. Grâce à ses nombreuses propriétés, le cuivre est un élément moteur de la modernité. Les principales caractéristiques de cuivre sont résumées dans les tableaux suivants.

Nom, Symbole, Numéro	Cuivre, Cu, 29
Série chimique	Métaux de transition
Groupe, Période, Bloc	11, 4, d
Masse volumique, Dureté	8920 kg/m ³ , 3
Densité	8,94
Volume molaire	7,09 cm ³
Couleur	Cuivré, métallique

IV-3-1-a - Propriétés atomiques

Masse atomique	63,536 g/mole
Numéro atomique	29
Rayon atomique	135(145) pm
Rayon de covalence	138 pm
Rayon de Van der Waals	140 pm
Rayon ionique	73 pm
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18, 1
Etats d'oxydation (oxyde)	2, 1 (faiblement basique)
Structure cristalline	Cubique face centrée

IV-3-1-b- Propriétés physiques

Etat de la matière	solide
Température de fusion	1357,6 K (1084,6°C)
Température de vaporisation	2840 K
Volume molaire	$7,11 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$
Energie de vaporisation	300,3 kJ/mol
Energie de fusion	13,05 kJ/mol
Pression de la vapeur	0,0505 Pa à 1358 K
Vélocité du Son	3570 m/s à 293,15 K
Résistivité électrique	$1,73 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
Module d'élasticité	$12 \times 10^{-3} \text{ h bar}^*$
Susceptibilité magnétique	- 0,086

IV-3-1-c - Divers propriétés

Electronégativité	1,9 (Echelle de Pauling)
Capacité calorifique spécifique	380 J/(kg ² K)
Conductivité électrique	59,6 × 10 ⁶ S/m
Conductivité thermique	401 W/(m ² K)
Coefficient de dilatation linéaire	1,7.10 ⁻⁵ °C ⁻¹
1 ^{er} Potentiel d'ionisation	745,5 kJ/mol
2 ^e Potentiel d'ionisation	1957,9 kJ/mol
3 ^e Potentiel d'ionisation	3555 kJ/mol
4 ^e Potentiel d'ionisation	5536 kJ/mol
Potentiel d'électrode normal	+ 0,52

IV-3-2-Applications du cuivre et ses alliages

Grâce à ses propriétés, en particulier sa grande conductivité électrique et thermique, sa bonne résistance à la traction, sa malléabilité, sa ductilité, son point de fusion élevé, ses propriétés non magnétiques et sa résistance élevée à la corrosion, le cuivre est utilisé dans nombreux domaines.

1- Dans toute l'industrie électriques, comme la distribution de l'énergie électrique, la fabrication du matériel électrique et des composants électronique. A titre d'exemple, 95% des fils conducteurs d'un airbus sont en cuivre.

2- Dans l'industrie métallique telles que la fabrication de pièces de monnaie, les ustensiles de cuisine, la robinetterie, les pompes et canalisations d'eau de mer.

3- Aux laboratoires, on peut citer son utilisation comme cible dans les tubes à rayons X pour la diffraction sur poudres.

V- GENERALITES SUR LES ELECTRODES MODIFIEES**V-1-Introduction**

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques.

Dés le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par LANE et HUBBARD [17]. Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode. Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques.

V-2-Définition

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

V-3-TYPES D'ELECTRODES MODIFIEES

V-3-1- électrodes modifiées par un film métallique

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposé électrochimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation [18,19].

Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel .

V-3-2- Electrodes modifiées par un film de polymères "Cas de polypyrrole"

V-3-2-a- Electropolymérisation du pyrrole

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodépôt des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [20].

La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode pour l'obtention un film de de polymère. Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électropolymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant

le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation .

Le premier stade électrochimique (E) de l'électrosynthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation, avec départ d'un électron du doublet électronique de l'azote. La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomérique [21].

La réaction se poursuit par une déprotonation du dimère, conduisant à sa réaromatisation. Cette dernière constitue l'axe principal du stade chimique (C).

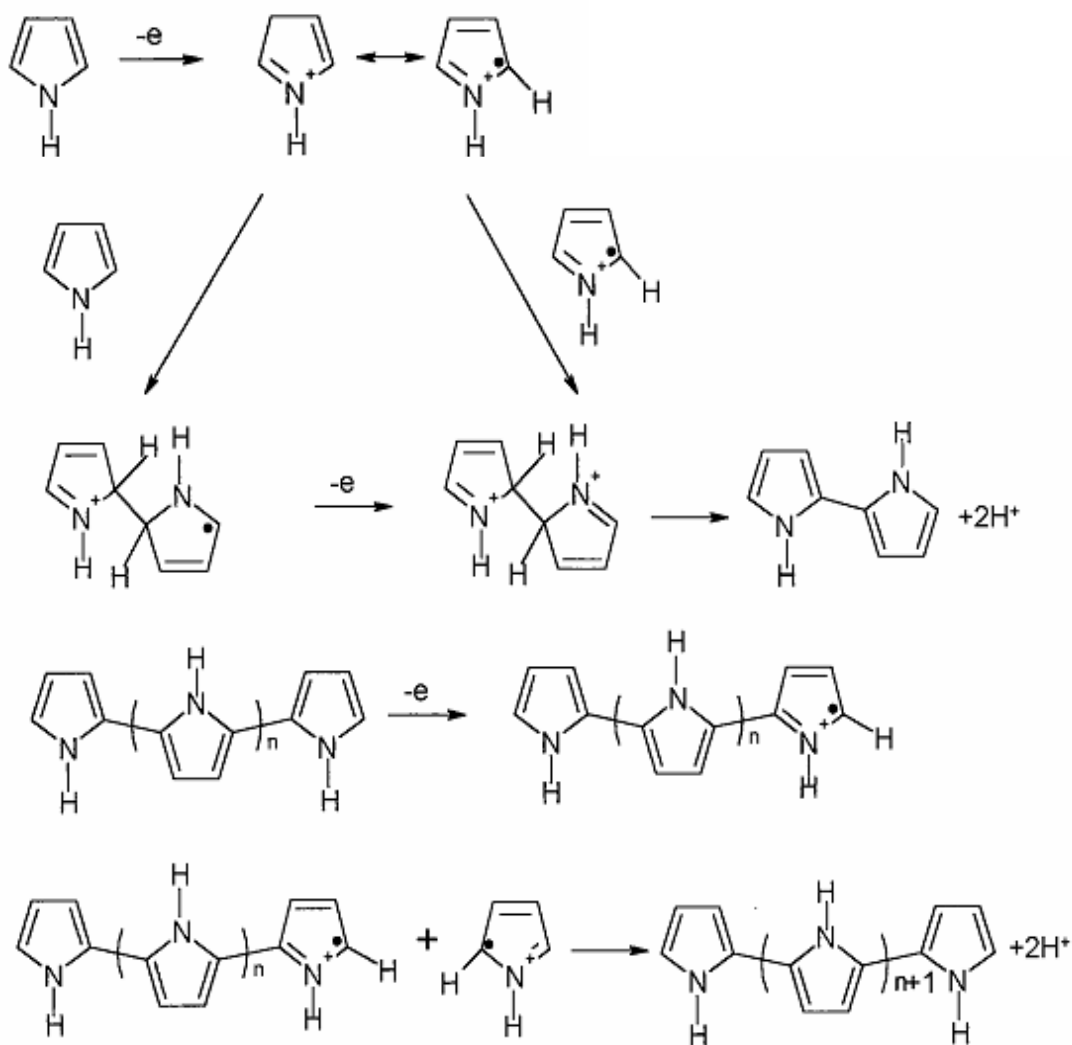


Figure 7 : Mécanisme redox de polypyrrole [21].

Le dimère s'oxyde électrochimiquement plus facilement que le monomère, il se présente sous forme radicalaire et subit un nouveau couplage .

Le potentiel d'oxydation des oligomères diminuant avec la croissance des chaînes, l'électropolymérisation se poursuit en passant par des stades successifs électrochimiques et chimiques selon un schéma général de type E(CE), comme le montre la Figure 7, jusqu'à ce que les oligomères de masse moléculaire élevée deviennent insolubles dans le milieu électrolytique et précipitent à la surface de l'électrode .On obtient alors, une couche mince noire de polymère absorbée à l'électrode qui constitue le composé réactif de la source.

V-3-3-Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques

V-3-3-a-Technique d'incorporation des particules métalliques dans des films polymériques

L'incorporation de microparticules métalliques dans les films de polymères est essentiellement réalisé selon deux méthodes résumées dans la Figure 8.

Méthode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique

Dans cette technique, l'incorporation du palladium dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 , sans passer par une étape indépendante d'échange d'ion (Figure 8, voie A).

Méthode B: Echange d'ion, puis réduction électrochimique

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de K_2PdCl_4 .Les anions $PdCl_4^{2-}$ s'échangent avec les contre ions ClO_4^- initialement présents dans le film de polymère, après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des anions non retenus dans le film, puis une réduction électrochimique au potentiel de $-0,2$ V/ECS en milieu aqueux exempt de palladium permet de précipiter le palladium dans le film de polymère (Figure 8, voie B).

Le processus d'incorporation peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité du catalyseur. Il est à noter que cette méthode conduit à une meilleure distribution des particules dans le film de polymère.

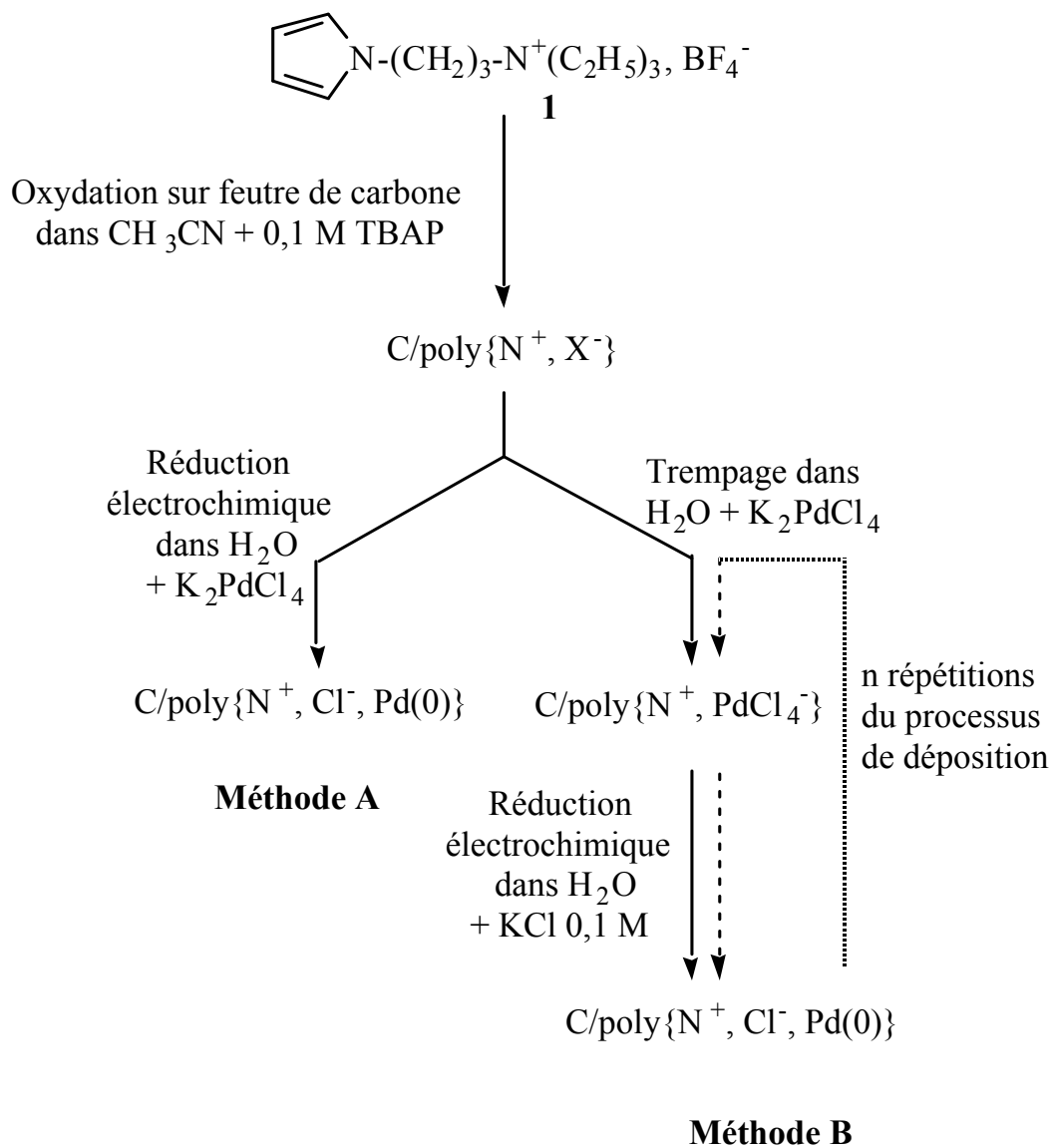


Figure 8: Techniques de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant contenant des microparticules de palladium, **A:** Réduction électrochimique directe, **B:** Réduction après une procédure d'échange d'ions.

VI-APPLICATION DES ELECTRODES MODIFIEES

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer par exemple l'électrocatalyse, l'électroanalyse, l'électrosynthèse.

Nous nous limiterons dans cette application à la description de l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques insaturés comme un exemple.

VI-1- Electrode modifiée contenant des microparticules métalliques pour l'hydrogénation électrocatalytique

Les premiers travaux sur les électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules de métaux nobles pour l'hydrogénation électrocatalytique des composés organiques ont été mises au point dans le laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie Rédox (LEOPR) à Grenoble [22]. Il a été montré que l'incorporation de particules de métaux nobles tels que le palladium, le platine, le rhodium et le ruthénium dans des films de poly(pyrrole-viologène), permet de réaliser des électrodes modifiées très efficaces pour l'hydrogénation électrocatalytique de certains composés organiques en milieu hydroorganiques (eau-alcool) [23].

Dans ce polymère, le groupe viologène assure le transport des électrons à un potentiel (-0,5 V/ECS) où la réduction des protons en hydrogène est en milieu acide ($\text{pH} \leq 4$). Cette réduction est catalysée par les microparticules de métaux nobles, permettant ainsi l'hydrogénation de substrats organiques insaturés. La technique de fonctionnement de ces électrodes modifiées est représentée dans la figure 9.

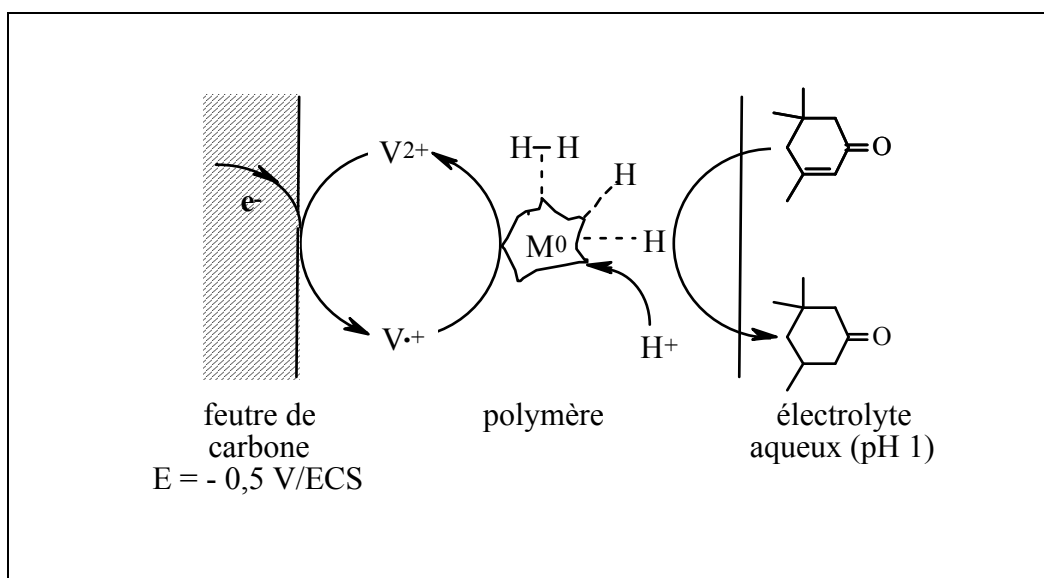


Figure 9: Hydrogénation électrocatalytique d'une oléfine sur une électrode C/poly(pyrrole-viologène)-M(0) ; M est Pd ; Pt ou Rh. $V^{2+}/V^{\bullet+}$ est le couple redox dication / radical cation des groupes 4,4'-bipyridinium attachés à la matrice polypyrrolique [23].

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1]: H. LETHEBY; J. Chem. Soc. 15 (1962) 161.
- [2]: J. HEINZE; Topics in Current Chemistry. 152 (1990) 1.
- [3]: F. GOPPELSROEDER; Compte Rendu; J. Springer Link. 331 (1976) 1392.
- [4]: A. F. DIAZ, K. K. NANAZAWA et G. P. GARDINI; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 635.
- [5]: G. TOURILION et F. GARNIER; J. Electroanal. Chem.135 (1982) 173.
- [6]: H. SHIRAKAWA, E.J LOUIS, A. G. MAC DIARMID,C. K. CHIANG et A. F. HEEGER; J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 578.
- [7]: C. K. CHIANG , A. F. HEEGER, Y. W. PARK , H. SHIRAKAWA, E.J. LOUIS, A.G. MAC. DIARMID; J.Chem. Phys. 69 (1978) 5098.
- [8]: S. ETIENNE et L. DAVID; Introduction à la physique des polymeres, paris , (2002).
- [9]: H. H.KAUSCH, N. HEYMANS, C. J. PLUMER et P. DECROLY; Materieaux Polymeres: propietes mecaniques et physiques, presser polytechnique et universitaires romandes, lausanne.(2001).
- [10]: J. BOST, M. PLASTIQUE, T. I; Chimie. App.Tech. Ed doc. Paris 2nd (1985) .
- [11]: J. M. MARGOLIS; Conductive polymers and plastics,Chapman et Hall, New york, (1989)
- [12]: V. A. MYAMLIN, YU. V. PLESKOV, "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, New York (1967).
- [13]: H.MATHIEU,"Physique semi-conducteurs et des composants électroniques".Edition. Masson, (1998).
- [14]: J. W. HILL, R. H. PETRUCCI, M.DION, M.LAMOUREUX; Chimie Generale, édition de nouveau pedagogique Inc, Paris. (2002).
- [15]: P. W. Atkins, "Les Concepts de Chimie Physique", éditions Dunod, Paris (1998).

- [16]: A. J. BARD et L. R. FAULKNER; " Electrochimie:Principes , Methodes et Applications " , edition. Masson, Paris. (1983).
- [17]: R. F. LANE et A. T. HUBBARD, J. Phys. Chem, 77 (1973) 1401.
- [18]: L. COCHE, B. EHUIS, D. LIMOSIN et J. C. MOUTET; J. Org. Chem. 55 (1990) 5905.
- [19]: A. ZOUAOUI, Thèse de magister, UFA Sétif, Algérie (1991).
- [20]: J. P. EVAN, the electrochemistry of conducting polymers. advances in electrochemical science and engineering, 1 (1990) 75.
- [21]: J.HEINZE, Electronically conducting polymers, topics in current chemistry, Electrochemistry IV vol .152.1990: springer-verlag.1-47.
- [22]: L. Coche et J. C. Moutet, J. Am. Chem. Soc.109 (1987) 6887.
- [23]: L. Coche,Thèse de doctorat, UJF, Grenoble (1989).

CHAPITRE II
TECHNIQUES D'ELABORATION
ET DE CARACTERISATION

I - PRODUITS CHIMIQUES

I – 1 - Solvants

L'acétonitrile CH_3CN (Aldrich) de pureté 99.99%, utilisé comme un solvant au milieu organique. En milieu aqueux l'eau distillée est le solvant utilisable.

I – 2 - Electrolytes Supports

Le perchlorate de lithium LiClO_4 est un produit (fluka), qui est un sel pur pour l'analyse en milieu organique. Le sulfate de sodium Na_2SO_4 est un produit prolabo (R.P).

I – 3- Réactifs

Le sulfate de cuivre CuSO_4 est un produit prolabo (R.P). L'acide 4-(pyrrol -1- méthyl) benzoïque est un produit organique synthétisé au laboratoire d'électrochimie organique et de photochimie redox, Université Joseph Fourier de Grenoble. Sa structure moléculaire est donnée comme suit :

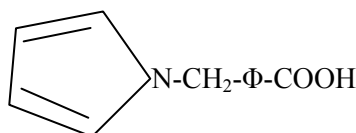


Figure 1 : Structure du monomère acide 4-(pyrrol -1- méthyl) benzoïque.

II - TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

II – 1 –La voltampérométrie cyclique (V.C)

II-1-a- Principe de la méthode

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad \text{(II-1)}$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la figure (2).

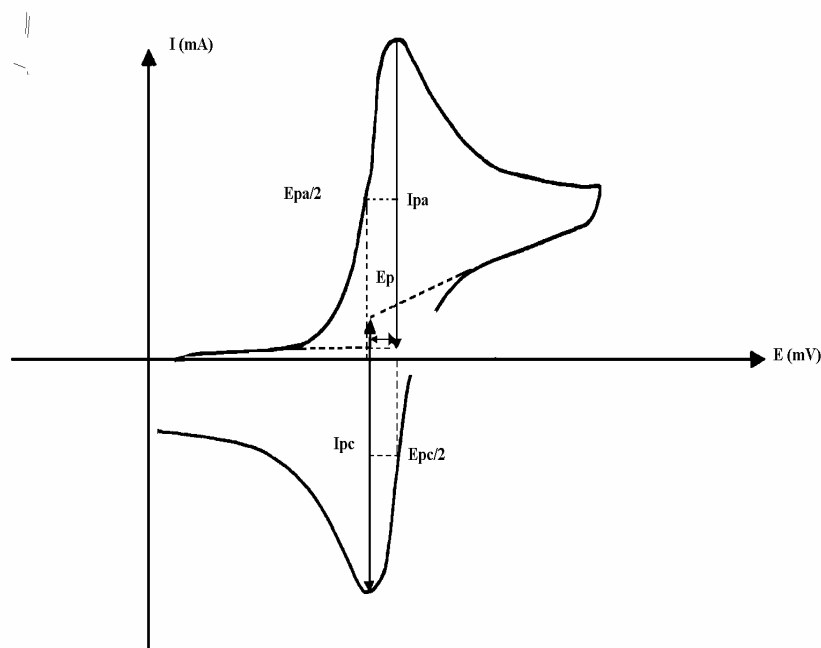


Figure 2 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

i) - Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [1] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents [2]. Les travaux de Nicholson et

Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [3].

Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible) le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0,269 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

Si le transfert de charge est semi rapide (quasiréversible), le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0,269 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

Quand la cinétique de transfert, elle est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R \quad (\text{II-4})$$

K_S : Constante de vitesse

α : Coefficient de transfert

D_R : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C_R : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/cm^3

v : Vitesse de balayage mV/s

A : Surface d'électrode en cm^2

n : Nombre total d'électrons transférés

ii)- Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

-Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

-Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

-Si $E_p = f(\text{Log}(v))$ est une droite :

a - de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

b - de pente différente de zéro et égale à $30/nF$: il s'agit d'un transfert de charge lent.

-Si $E_p = f(\text{Log}(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite : on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II-1-b-Avantage de la méthode

La technique d'analyse électrochimique (voltampérométrie cyclique) peut-être utilisée pour déterminer la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution. Cette méthode permet aussi la mesure des paramètres cinétiques électrochimiques, lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique et enfin la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur.

II -2- La Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques ou polymériques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [4].

Dans le cas de système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [5].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.5})$$

i : Densité du courant appliquée.

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday : 96500c.

D : Coefficient de diffusion.

C : Concentration.

t : Temps.

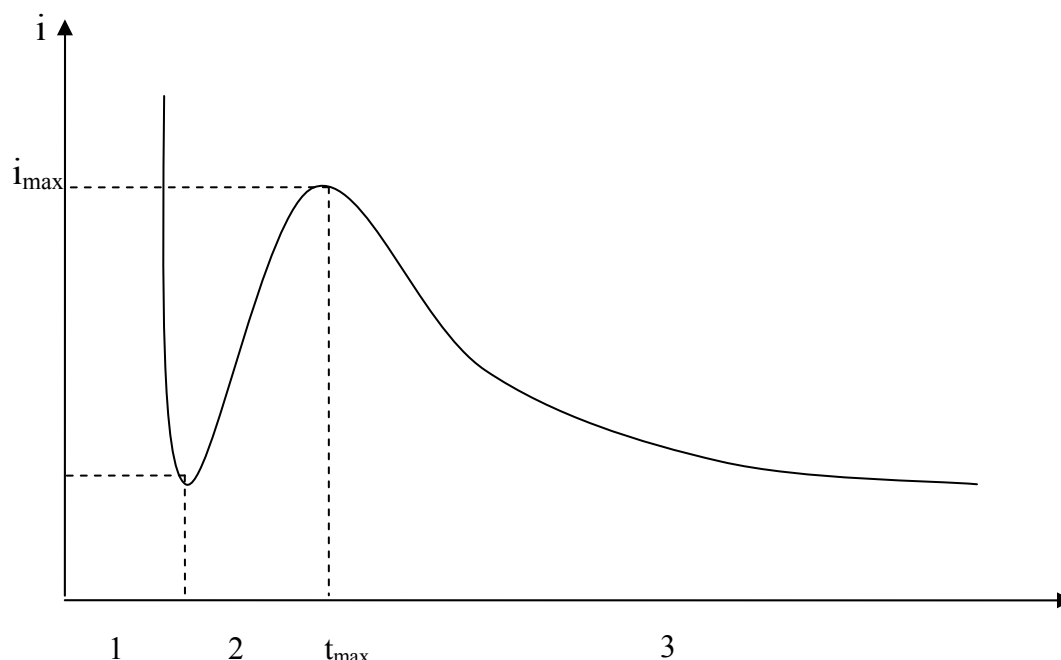


Figure 3: la courbe courant-temps correspondant à la formation de germes tridimensionnels.

Le courant décroît d'une façon monotone avec le temps et il est fonction linéaire de $t^{1/2}$. Le coefficient de diffusion D est déduit de la mesure de la pente de la droite. Quand il y a un phénomène de germination et croissance des germes formés, l'évolution du courant en fonction du temps dépend du type de phénomène mis en jeu.

Les courbes courant-temps présentent la forme donnée sur la figure (3), elle comprend trois zones distinctes:

Zone 1: correspond à la décharge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des germes.

Zone 2: correspond à la croissance de ces germes ainsi formés.

Zone 3: correspond au fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limite pour la réaction.

Par cette méthode on peut déterminer le type de germination (nucléation). Si on a une nucléation instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une nucléation progressive, le courant est fonction linéaire de $t^{2/3}$. La méthode est aussi utilisée pour obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique.

II -3- La Coulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance Q_T . La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad \text{(II-6)}$$

Où

Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour le métal.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle [6].

II-3-a- Principe de la méthode

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électro-chimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (A \cdot Q) / nF \quad \text{(II-7)}$$

Avec

A : le poids atomique de l'élément à doser.

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday.

La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m, A ou n (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse du substrat (m) si le nombre d'électrons échangés est connue.

II -4- La Spectroscopie d'Impédance

Le comportement électrique d'un système électrochimique peut être représenté de façon analogue par des circuits d'impédance. L'application d'une tension sinusoïdale et l'analyse de la réponse du système permettent d'obtenir des renseignements sur les différentes étapes intervenant dans le mécanisme réactionnel. L'ensemble des réponses du système dans une très large gamme de fréquence constitue un diagramme d'impédance. Le signal perturbateur est de la forme:

$$X(t)=|X| \exp(j\omega t) \quad \text{(II-8)}$$

La réponse Y(t) du système aura la même forme que le signal incident avec déphasage d'un angle ψ .

$$Y(t)=|Y| \exp[j(\omega t + \psi)] \quad \text{(II-9)}$$

La fonction de transfert est définie comme étant le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée. $Z(\omega)=Y(t)/ X(t)$ et s'exprime sous la forme : $Z(\omega)=|Z(\omega)| \exp(+j\psi)$.

Où $|Z(\omega)|$ le module de la fonction de transfert j est le nombre imaginaire ($j^2=-1$) et ω la pulsation. La fonction de transfert $Z(\omega)$ est une fonction complexe qui peut être représentée en coordonnées cartésiennes: $Z(\omega)= \text{Re}[Z]+j\text{Im}[Z]$.

Où $\text{Re}[Z]$ et $\text{Im}[Z]$ sont respectivement la partie réelle (résistance) et la partie imaginaire (réactance) de $Z(\omega)$.

$$\text{Re}[Z]=|Z(\omega)| \cos \psi \quad ; \quad \text{Im}[Z]=|Z(\omega)| \sin \psi$$

$$|Z(\omega)|= [(\text{Re}[Z])^2+(\text{Im}[Z])^2]^{1/2} \quad ; \quad \psi=\text{arctg} \text{ Im}[Z]/ \text{Re}[Z]$$

Si X(t) est un courant et Y(t) est une tension, $|Z(\omega)|$ est une impédance qui peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist soit dans le plan de Bode qui donne $\text{Log } |Z(\omega)|$ et ψ en fonction de (Log f) ou $f=\omega/2\pi$.

Le diagramme d'impédance (diagramme de Nyquist) est constitué d'un nombre de boucles, ayant en générale la formule d'un demi-cercle, correspondant aux différents processus, figure 4. Quand les étapes sont suffisamment découplées, ces boucles sont

séparées permettant ainsi la caractérisation de chacune des étapes réactionnelles. Ainsi, la boucle capacitive apparaissant à haute fréquence, caractéristique de la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de la double couche, qui permet de déterminer cette dernière connaissant la valeur de la fréquence de relaxation au sommet du diagramme, selon la formule :

$$C = 1/R_w^* \tag{II-10}$$

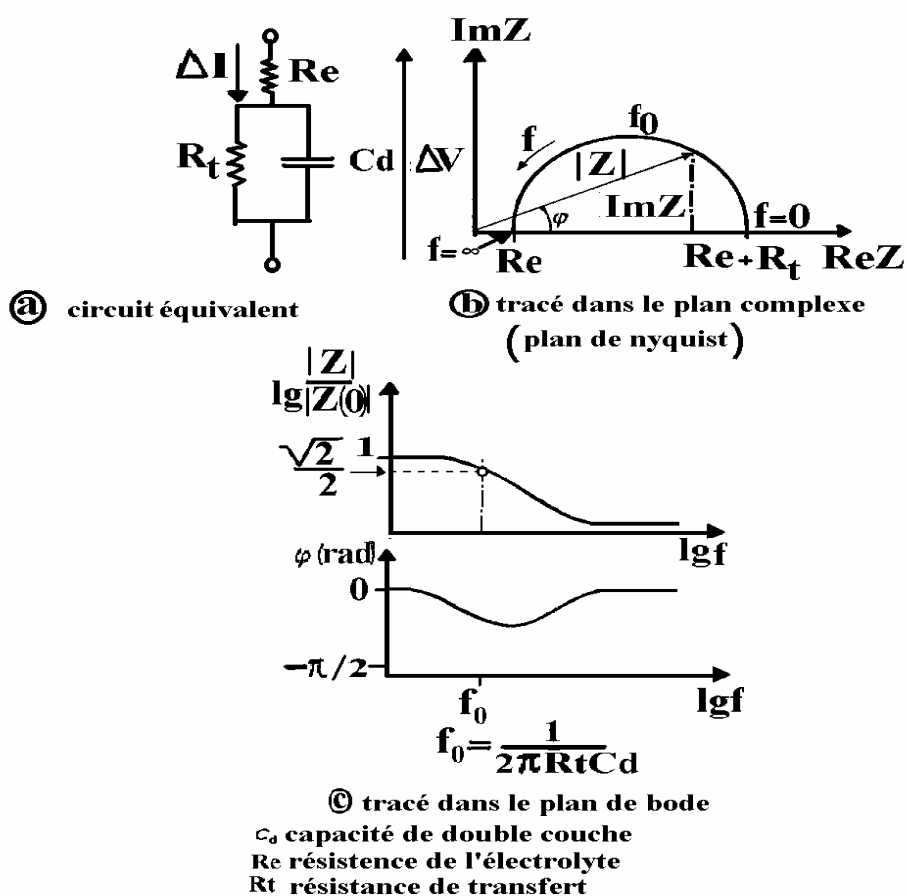


Figure 4: Impédance d'une cellule électrochimique et le circuit équivalent.

La valeur déterminée de C permet d'évaluer la surface réelle de l'électrode. Dans le cas de notre cellule, des diagrammes d'impédance ont été tracés dans le domaine allant de 10^5 à 10^{-3} Hz au moyen d'un Voltalab PGZ 301.

II-5-Caracterisations par rayon X

IL existe plusieurs techniques d'analyses et de caractérisations des couches minces selon l'objectif visé, comme par exemple : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB).

La diffraction des rayons X, permet d'étudier la structure cristalline des films minces déposés et d'identifier les nouveaux composés susceptibles de se former à l'interface entre le métal et le substrat de silicium. Elle est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de la structure des matériaux, avec une profondeur de pénétration supérieur à 10 μm et une résolution en profondeur de 200 \AA . Le dispositif expérimental est constitué d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons X. L'énergie transformée en rayon X est formée de 1% de l'énergie fournie par le tube, et le reste 99% est transformé en chaleur qui est évacuée par le circuit de refroidissement.

Les rayons X résultent de l'impact des électrons émis par un filament chauffé, sur une pièce métallique, connue sous le nom de l'anticathode, après avoir été accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de KeV. Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur (K, L, M,...) des atomes de l'anticathode, leurs désexcitation produit l'émission de photon X. La cible la plus utilisée dans la production des rayons X est en cuivre, elle profère 8.04 KeV d'énergie. Ce qui correspond à une longueur d'onde d'environ 1.54 \AA . Les raies $K\alpha$ sont les raies les plus intenses et caractéristiques qui correspondent aux transitions des couches L vers les couches K. Dans le dispositif des rayons X, lorsque l'échantillon tourne d'un angle θ , le détecteur tourne à son tour d'un angle 2θ et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins (hkl) sous un angle θ vérifiant la loi de Bragg [7] :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{II-11})$$

Afin de ne laisser passer que les raies $K\alpha$ moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur en nickel. Un équipement électronique permet la conversion du signal en spectre, lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formé des pics correspondants aux raies de réflexion (hkl). La position des pics est donnée par l'angle 2θ alors que leur aire mesurée au-dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité I_{hk} .

II-5-1- Application aux couches minces

Pour caractériser les couches minces, on tient compte de plusieurs considérations spéciales.

- A cause de la faible quantité de matière analysée, déposée sous forme des couches minces, le spectre DRX compte des pics de faible intensité difficile à distinguer par rapport au fond continu. De ce fait, les conditions de polarisation pour le fonctionnement du tube sont généralement choisies assez élevées au risque de détériorer le détecteur. Par conséquent, il y a une augmentation simultanée de l'intensité des pics et du fond continu. D'où la nécessité d'accroître la statistique des pics en diminuant la vitesse de balayage.

- Les fiches ASTM sont conçues pour les couches massives. Et pour le cas des couches minces, il existe un décalage de la position des raies obtenues par rapport à celles des couches massives. Ces contraintes sont dues à une dilatation de la maille selon le décalage vers les petits angles respectivement. Ce décalage peut ne pas être systématique avec des valeurs de décalage différentes et propres à chaque raie. Ceci correspond à une contraction anisotropique de la maille cristalline.

- De même, l'intensité des orientations préférentielles des raies, correspondante à la couche mince analysée, est ainsi différente par rapport à celle des fiches ASTM. Ceci est dû à l'orientation du substrat utilisé et aux conditions adoptées.

- La diffraction des rayons X présente l'avantage d'être non destructif et ne nécessite pas une préparation spéciale des échantillons. Sa résolution en épaisseur est environ de 200\AA , et elle permet aussi dans le cas du matériau massif (couche d'épaisseur à 10nm) l'identification du matériau, son orientation cristalline et le calcul des contraintes, et dans le cas des couches minces, la DRX permet l'identification des phases cristallines en couches minces qui est souvent ambiguë. La taille de grains est donné par :

$$T = \lambda_{(hkl)} / (h \cos \theta) \quad (\text{II-12})$$

h: largeur à mi-hauteur du pic principale.

λ : longueur d'onde du cuivre (1.54056\AA).

Cette relation est limitée pour des applications aux grains de dimensions cristallines comprises entre 5 et $12 \mu\text{m}$ [8].

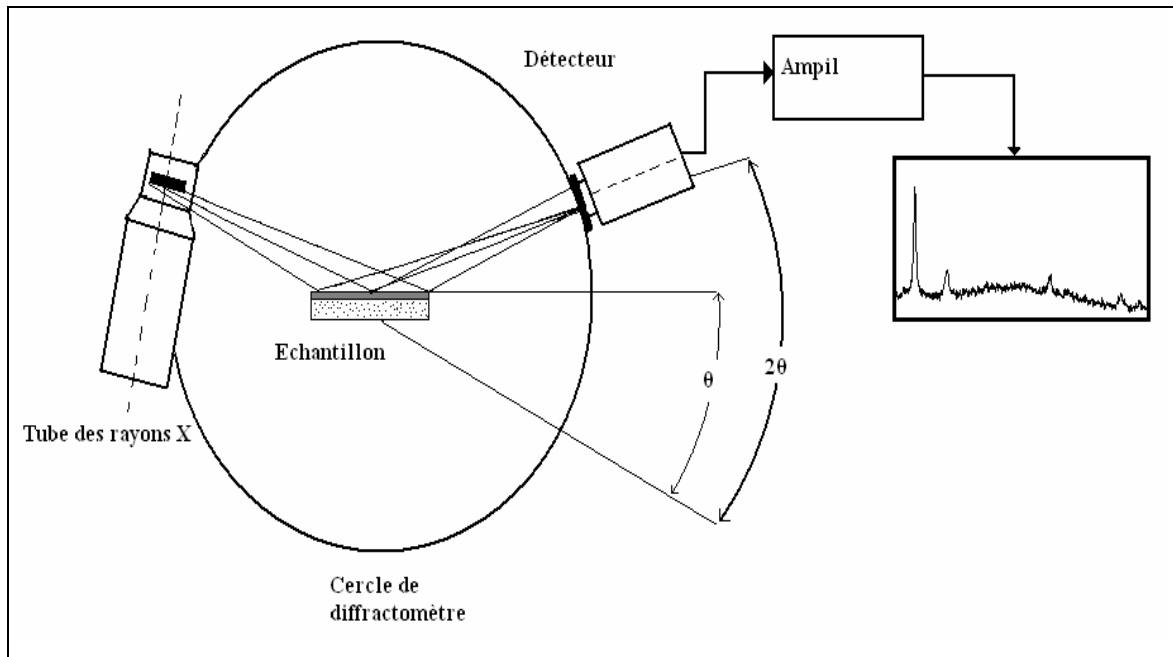


Figure 5 : Schéma typique du dispositif de la diffraction des rayons X (Bragg Brentano)

II-5-2-Condition d'analyse de nos échantillons par DRX

Les échantillons (Si/Cu ; Si/PAB ; Si/PAB-Cu) à analyser sont placés au centre d'un goniomètre, ils sont ensuite irradiés par un faisceau de rayon X monochromatique. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre. La tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayon X est choisie égales à 45 KV et 30 mA respectivement. Un filtre en nickel est utilisé afin de pouvoir utiliser la raie monochromatique caractéristique du $\text{CuK}\alpha$

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1]: J. BESSON et J. GUITTON; «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).
- [2]: P. DELAHAY; J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1953.
- [3]: R. NICHOLSON, I. SCHAIN; J. Anal. Chem. 36 (1964) 706.
- [4]: B. TREMILLON; Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [5]: P. T. EAK; Thèse de doctorat d'état, INP de Grenoble, France (1981).
- [6]: R. MOLINA; Technique de l'ingénieur, (1985) 2.
- [7]: P. LAVARTURE, C. JEAN ; Chimie des Solutions, Québec (1985).
- [8]: B. D-CULLITY, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Edition, Addition-Wesley, Reading, MA, (1978).

CHAPITRE III
ELECTRODEPOSITION
DE CUIVRE SUR n - SILICIUM

Ce chapitre englobe L'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches de cuivre par voie électrochimique sur un substrat de silicium de type -n- d'orientation (100) et l'étude de leurs propriétés électrochimiques et électriques.

I -PROTOCOLE DU TRAITEMENT CHIMIQUE DE SURFACE DE SILICIUM

" Cas Générale "

Dans tous les processus de déposition, la surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à sa surface. Pour la déposition d'un métal sur un substrat semi -conducteur tel que le silicium, les conditions expérimentales (temps, nature de milieu de traitement,...etc.) doivent être bien déterminées pour avoir une surface stable durant tout le processus de déposition.

Avant chaque expérience électrochimique, le substrat de silicium subit un traitement préalable. Les plaques de silicium sont dégraissées par l'acétone et l'éthanol respectivement pendant 10 minutes et puis lavées soigneusement avec de l'eau distillée. Ces plaques subissent ensuite un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 10%, pendant cinq minute [1]. Au cours de ce traitement, il est admis que la passivation de la surface du silicium par l'hydrogène est obtenue par l'immersion dans HF [2, 3,4], et la formation des liaisons Si-H_x après la dissolution de la couche d'oxyde de silicium (SiO₂) [5,6]. Il est à noter qu'avant chaque expérience, un barbotage de la solution par un gaz inerte comme l'azote pendant quinze (15) minutes permet d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans la solution. Enfin, le substrat de silicium est activé dans une solution d'acide chlorhydrique (1M) pendant une minute.

II- CARACTERISATION DU SUBSTRAT PAR SPECTROSCOPIE

D'IMPEDANCE

Dans le but de déterminer le meilleur temps de traitement du substrat par l'acide fluorhydrique pour obtenir des surfaces plus conductrices, nous avons trempé le substrat dans la solution de l'acide pour des durées différentes puis étudié, par la méthode de spectroscopie d'impédance, la conductivité des substrats traités. L'analyse a été effectuée dans une solution aqueuse 0,1 M en sulfate de sodium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz. Les diagrammes d'impédances obtenus sont représentés dans la figure 1.

On remarque a partir de cette figure que le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique a une influence très importante sur sa conductivité. En effet, le traitement du substrat permet d'obtenir des surfaces plus conductrices. A titre d'exemple, la résistance du substrat avant traitement avoisine $150 \text{ K } \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figure 1- a). Par contre, le traitement du substrat pendant deux minutes permet de diminuer la résistance jusqu'à $17 \text{ K } \Omega \cdot \text{cm}^2$ (figure 1- b). Ce résultat est en parfait accord avec la littérature, car le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique permet d'éliminer la couche passivante d'oxyde de silicium et de créer des pores sa surface. L'étude des spectres du silicium traité dans un domaine plus étroit ($0 - 32 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$) montre clairement l'effet de la durée de trempage sur les propriétés électriques du silicium.

On note aussi que le meilleur temps de traitement est obtenu après cinq minutes de trempage. La résistance obtenue est minimale, elle est de l'ordre de $15 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (figure 1-c).

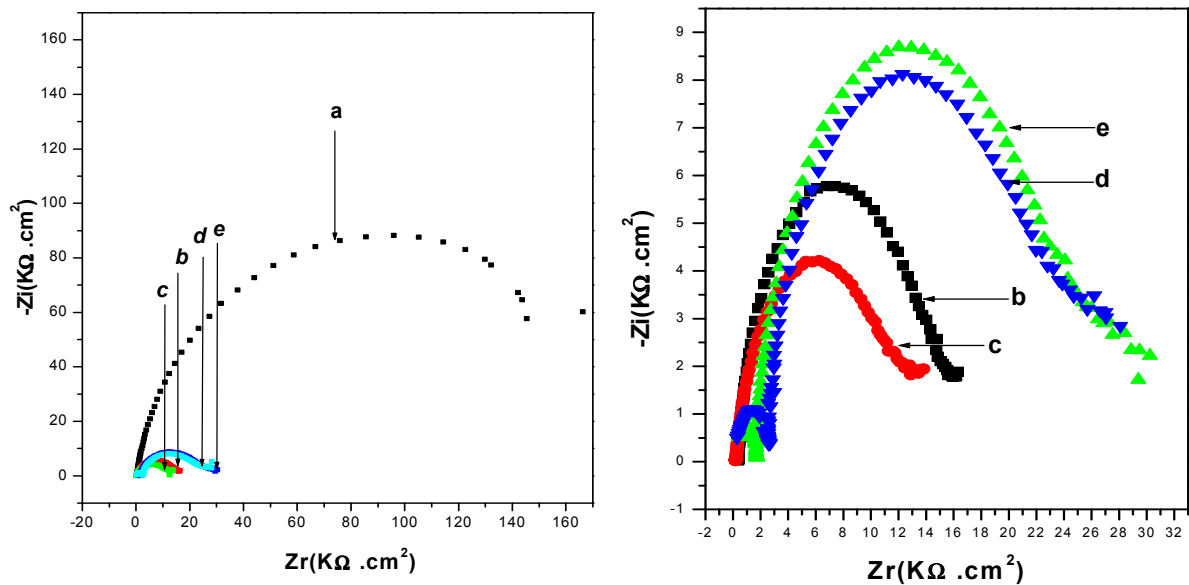


Figure 1 : Diagrammes d'impédances correspondant aux différents temps de traitement de *n*-silicium(100), en milieu aqueux 0.1 en Na_2SO_4 . **a** : avant traitement **b** : après deux minutes , **c** : après cinq minutes, **d** : après dix minutes, **e** : après trente cinq minutes

III- CARACTERISATION PAR VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE

III-1-Etude du comportement électrochimique de cuivre sur *n*-Si(100)

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique du cuivre sur le silicium du type *n* avec une orientation(100), nous avons effectuée une voltammétrie cyclique d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre 0.1 M et 10^{-1} M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium de surface 0.32 cm^2 . Le pH de la solution est faiblement acide, il est de l'ordre 4.

La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée dans une gamme de potentiel allant de -1.3 à 0V/ECS , à une vitesse de balayage de 0.05V/s est représentée dans la figure 2.

Le voltamogramme obtenu est caractérisé par la présence lors du premier cycle d'un pic cathodique intense au voisinage de -0.8 V/ECS , correspondant à la réduction des ions de cuivre en cuivre métallique déposé à la surface de l'électrode. Le balayage successif montre clairement le déplacement du pic de réduction du cuivre vers les potentiels les moins négatifs ($E_{pc} = -0.4 \text{ V/ECS}$) avec croissance de la quantité du cuivre déposé. Ce phénomène est probablement dû au dépôt du cuivre métallique sur le silicium au cours du premier cycle, modifiant ainsi la surface de l'électrode qui devient du cuivre métallique

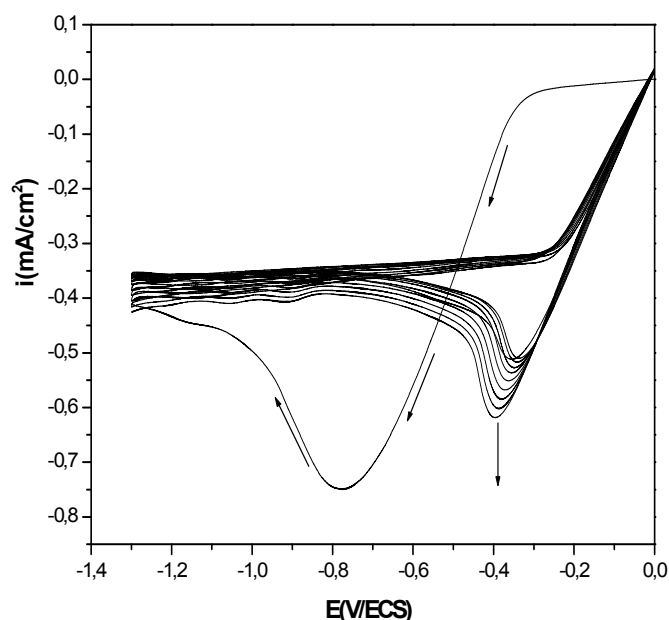


Figure 2 : Electrodeposition de cuivre sur une électrode de *n*-Si(100) ($S=0.32\text{cm}^2$), à balayage répétitif, entre 0 à -1.3 V/ECS , avec $v: 50\text{mV/s}$, $\text{pH}=4$.

Les études effectuées sur l'électrodéposition du cuivre sur silicium ont montré également la possibilité du dépôt du métal [7].

III-2- Etude cinétique de dépôt du cuivre sur silicium

III-2-1- Influence de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réduction des ions cuivriques sur le silicium, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir: 10, 20, 25, 50 et 100 mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique obtenus sont présentées dans la figure 3.

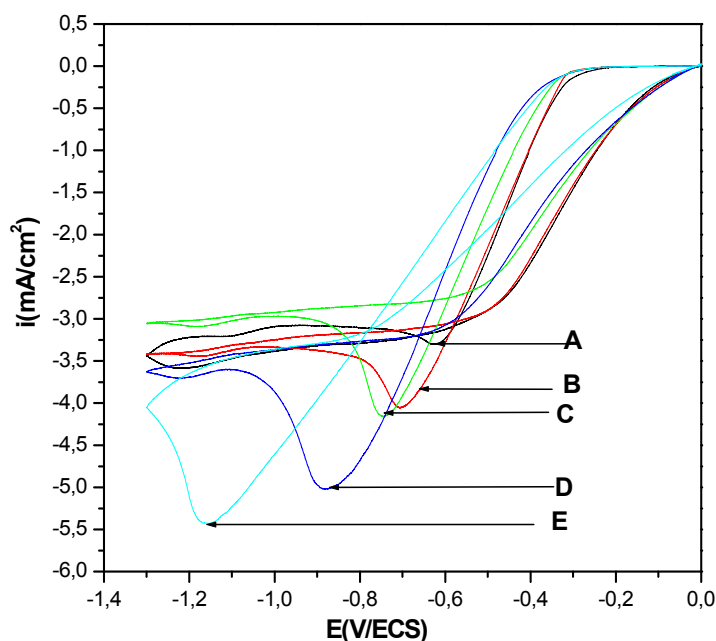


Figure 3 : Effet de la vitesse de balayage sur la réduction électrochimique du cuivre

A): 10 mV/s, B): 20 mV/s, C): 25 mV/s, D): 50 mV/s, E): 100 mV/s.

L'ensemble des courbes illustrées dans la figure 6 est caractérisé par des pics de réduction du cuivre. On constate aussi un déplacement du pic de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. A titre d'exemple, à 50 mV/s le pic de réduction du cuivre est observé à -0,85 V/ECS. Par contre, à 100mV/s, le pic s'est déplacé à -1,15 V/ECS.

Les valeurs des différents potentiels des pics (E_{pc}) ainsi que les valeurs des courants des pics cathodiques I_{pc} analysés sont portées dans le tableau (1).

V_b (mV/s)	10	20	25	50	100
E_{pc} (V/ECS)	-0.61	-0.7	-0.74	-0.88	-1.16
I_{pc} (mA)	0.52	0.64	0.66	0.80	0.86

Tableau 1: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour différentes vitesses de balayages.

L'analyse des courants des pics cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage (figure 4), montre une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, ce qui implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé avec une réaction chimique.

Ce comportement nous fait croire qu'à faibles vitesses de balayage on peut obtenir des voltamogrammes sensiblement stables avec un dépôt de cuivre uniforme et presque homogène sur toute la surface d'électrode n-Si étudiée.

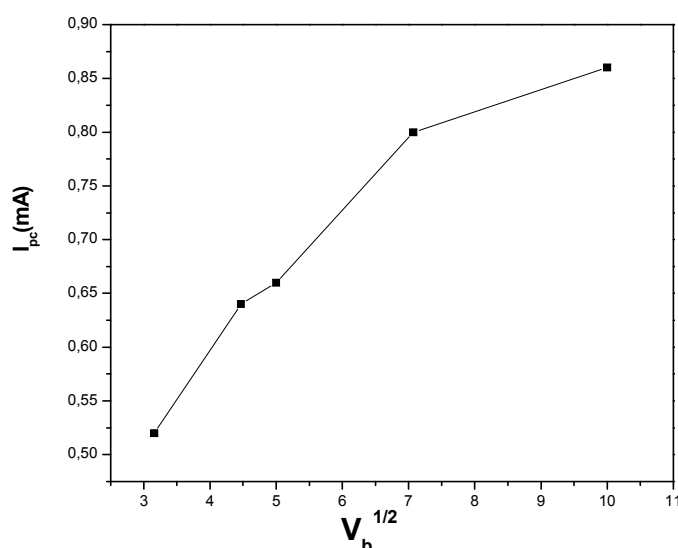


Figure 4 : Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

III-2-2 - Influence de la concentration de la solution de cuivre

Afin de voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du cuivre sur une électrode de silicium, nous avons préparé différentes solutions de sulfate de cuivre puis étudiées par voltammétrie cyclique sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont regroupées dans la figure 5.

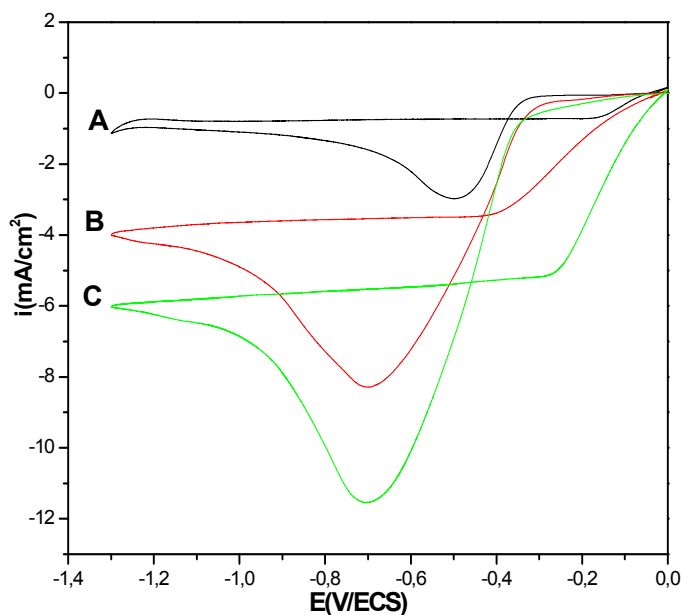


Figure 5 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre 0,1 M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium ($S= 0,32\text{cm}^2$), à $v= 50\text{mV/s}$
 A : 0,01 M en CuSO_4 ; B : 0,05 M en CuSO_4 ; C : 0, 1 M en CuSO_4

On constate, d'après les courbes de voltammétrie cyclique que l'intensité du pic de réduction des ions de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique. On remarque aussi un léger déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels les plus négatifs avec la concentration. Ce résultat confirme l'attribution du pic de réduction à celui du cuivre.

III-2-3- Influence du pH de la solution électrolytique

Il est bien connu que le pH du milieu a une grande influence sur l'électrodéposition du cuivre. Nous avons donc préparé des solutions de sulfate de cuivre à différent pH par

addition de l'acide sulfurique puis étudier par voltammétrie cyclique l'effet du pH sur le comportement électrochimique d'une solution de sulfate de cuivre sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure 6.

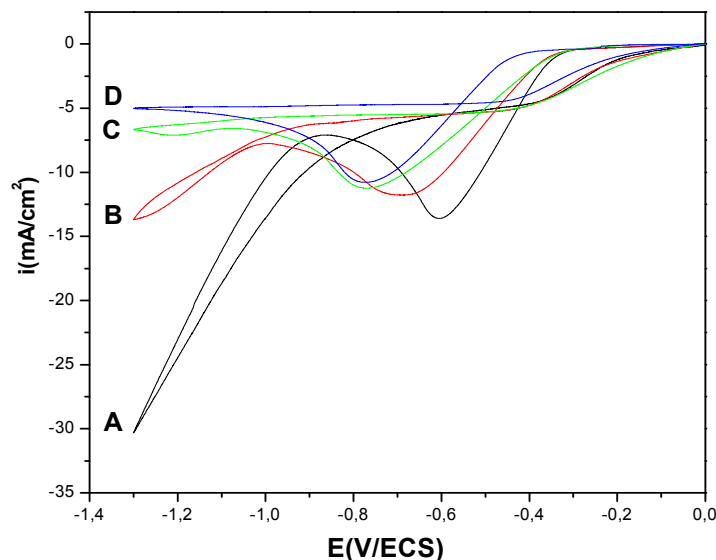


Figure 6 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre 0,1 M et 0,1 M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium ($S = 0,32\text{cm}^2$), à $v = 50\text{mV/s}$
 A : pH = 1 ; B : pH = 2 ; C : pH = 3 ; D : pH = 5

En interprétant ces courbes, on peut immédiatement constater la présence des pics de réduction du cuivre à différent pH, on constate aussi un léger déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels les plus négatifs en passant d'un milieu fortement acide (pH = 1) à un milieu faiblement acide (pH = 3). A partir de ce milieu, Le potentiel du pic reste inchangé. Ces courbes montrent aussi l'apparition d'un croisement de la branche aller et de la branche retour (c-à-d forme des Nœuds) au voisinage de - 0.8V/ECS pour les courbes A et B. Ce phénomène est une caractéristique de la nucléation où indiquant la formation des premiers germes de cuivre à la surface de l'électrode [8].

On remarque aussi un dégagement d'hydrogène qui débute à un potentiel d'environ -0.9 V/ECS en milieu fortement acide et qui devient plus difficile en milieu faiblement acide.

Ces résultats montrent clairement que la réduction du cuivre s'effectue en milieu acide, ce qui est en accord avec la théorie.

IV - CARACTERISATION PAR CHROAMPEROMETRIE

L'étude électrochimique précédente menée par voltammétrie cyclique nous a permis de choisir les différents potentiels applicables à l'électrode *n*-Si(100) pour l'électrodéposition du cuivre. Pour cette technique, nous avons choisi quatre valeurs de potentiel indépendant à savoir : - 0.7 V/ECS, - 0.8 V/ECS, - 1 V/ECS et - 1.2 V/ECS.

Notons aussi que toutes les expériences de chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires qu'en voltammétrie cyclique. La solution est composée du sulfate de cuivre 0,1 M et du sulfate de sodium 0,1 M comme électrolyte, Le pH de la solution est égal à quatre (pH = 4).

Les durées des dépôts sont fixées à 80 secondes pour les quatre manipulations et les réponses en courant-temps sont enregistrées dans la figure 7.

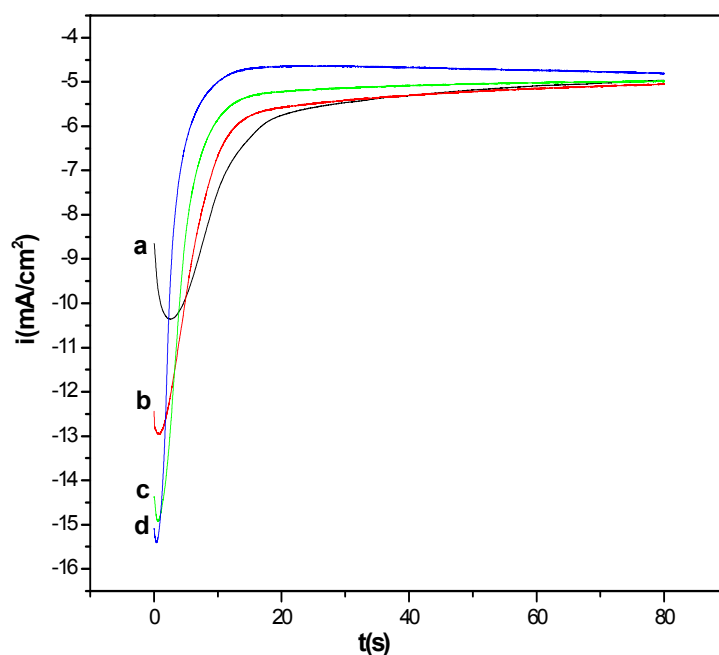


Figure 7: Courbes de chronoampérométrie d'une solution de sulfate de cuivre 0,1 M et 0,1 M en Na_2SO_4 sur une électrode de silicium ($S= 0,32\text{cm}^2$), temps 80s et à $E_{\text{imposé}}$; A : - 0.7 V/ECS ; B : - 0.8 V/ECS ; C : - 1 V/ECS ; D: - 1,2V/ECS

On observe sur l'ensemble des courbes que le courant commence par une valeur cathodique très intense qui correspond à la charge de la double couche, puis croit et atteint un maximum. Ceci se traduit par la germination des grains de cuivre sur la surface du substrat de silicium. On remarque ensuite, une diminution abrupte de la densité de courant pendant quelques secondes qui se stabilise après une vingtaine de secondes qui s'explique par l'existence du régime de diffusion régissant la croissance du film formé. Ce comportement est décrit par la loi de Cottrell. Le saut de courant vers les valeurs maximales indique la formation d'une nouvelle phase. Il est à noter que dans le cas du cuivre, le temps maximum relatif à la germination varie en fonction du régime de potentiel imposé à l'électrode. En fait, si le régime de potentiel imposé est important, alors le phénomène de germination des grains de cuivre sur l'électrode n-Si est rapide.

Après la phase de germination, les courants transitoires convergent vers des courants limites de diffusion, ces limites se manifestent dans les courbes par des paliers qui n'apparaissent que lorsque l'étape de diffusion sera déterminante dans le processus de dépôt. Autrement dit, l'atténuation du courant de transition après un certain temps s'explique par la naissance des zones de diffusion qui vont coalescer.

Enfin, les résultats obtenus montrent que pour les potentiels les plus négatifs (- 1 V et - 1,2 V/ECS), la germination du cuivre devient très difficile sur les surfaces du substrat de n-Silicium utilisés.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1]: S. SAM, G. FORAST, A. GUITTOUM, N. GABOUZE, S. DJEBBAR, *Surf. Sci.* 601 (2007) 4270.
- [2]: A. A. PASA, W. SCHWARZACHER, *Phys. Stat. Sol.* 173 (1999) 73.
- [3]: K. MARQUEZ, R. ORTIZ, J. W. SCHLTZE, O. P. MARQUEZ, J. MARQUEZ, G. STAIKOV, *Electrochem. Acta.* 487 (2003) 711.
- [4]: H. GOMEZ, R. HENNIQUEZ, R. SCHREBLER, R. CORDOVA, D. RAMIREZ, G. RIVEROS, E. A. DALCHIELE, *Electrochem. Acta.* 574 (2004) 113.
- [5]: G. S. HIGASHI, Y. J. CHABAL, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications* Ed W Kern (Ridge, NJ: Noyes) pp 433 (1993).
- [6]: D. GRAF, M. GRUNDNER, R. SCHULZ, *J. Vac. Sci. Tech.* 7 (1989) 808.
- [7]: C. JI, G. OSKAM, P. C. SEARSON, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [8]: SOUTHAMPTON, Electrochemistry Group. In T. J. Kemp. Ed. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chichester, UK, (1985).

CHAPITRE IV

ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE D'UN MATERIAU COMPOSITE : p-Si/ poly(PAB) –CUIVRE

Dans ce chapitre, nous allons étudier dans un premier temps le comportement électrochimique du monomère (acide pyrrole benzoïque) en milieu acétonitrile sur une électrode de silicium du type p. Dans un deuxième temps, le dépôt du cuivre dans le film de polymère (poly [acide pyrrole benzoïque]) et enfin, les propriétés électriques du matériau composite par la technique de spectroscopie d'impédance [1, 2, 3].

I – ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU MONOMERE SUR SILICIUM

Avant de procéder à l'étude électrochimique du monomère acide pyrrole benzoïque sur une électrode de silicium, nous avons d'abord étudié son comportement électrochimique par voltammétrie cyclique en milieu acétonitrile 0,1 M en perchlorate de lithium sur une électrode de carbone vitreux, dans le but d'avoir des informations sur le monomère utilisé (polymérisation, potentiel d'oxydation, stabilité...).

I-1- Etude électrochimique du monomère sur une électrode de carbone vitreux

Le comportement électrochimique de notre monomère (acide 4-(pyrrol-1- yl-méthyl) benzoïque) $4 \cdot 10^{-3}$ M a été étudié en milieu acétonitrile 0,1 M en LiClO_4 sur une électrode de carbone vitreux ($S = 0,07 \text{ cm}^2$). Le voltamogramme obtenu montre la présence d'un pic d'oxydation irréversible vers 1.1 V/(Ag/Ag+) correspondant à l'oxydation de l'acide 4-(pyrrol-1- yl- méthyl) benzoïque et par conséquent à la formation d'un film de poly(acide pyrrole benzoïque) à la surface de l'électrode [4].

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Figure 1 : Courbe de voltammétrie cyclique du monomère 4×10^{-3} M et 0,1 M en LiClO_4 dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux ($S=0,07\text{cm}^2$), à $v = 100\text{mV/s}$.

Le balayage successif dans les mêmes conditions précédentes conduit à l'apparition de deux vagues, l'une cathodique vers 0,38 V/(Ag/Ag+) correspondante à la réduction du polymère précédemment obtenu et l'autre anodique vers 0,44 V/(Ag/Ag+) correspondante à son oxydation. Ces dernières augmentent d'une façon régulière avec le nombre de cycle. Cela se traduit par la croissance d'un film de polymère déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux, figure 2.

Erreur ! Des objets ne peuvent pas être créés à partir des codes de champs de mise en forme.

Figure 2 : Balayages répétitifs du monomère 4×10^{-3} M et 0,1 M en LiClO_4 dans l'acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux ($S=0,07\text{cm}^2$), à $v = 100\text{mV/s}$.

I-2- Etude électrochimique du monomère sur une électrode de silicium

I-2-1-Domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte sur une électrode silicium

Avant toute expérience, l'électrode de travail subit soigneusement un traitement de dégraissage avec l'acétone et l'éthanol absolu, suivi d'un trempage de l'électrode dans une solution d'acide fluorhydrique à 10% pendant cinq minutes, puis lavage avec de l'acide chlorhydrique 1 M et un rinçage à l'eau distillée [5,6].

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, une voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile 0,1 M en LiClO_4 à été effectuée sur une plaque de silicium du type p avec une orientation (100) de surface $0,32\text{cm}^2$, à une vitesse du balayage de 100 mV/s, figure 3.

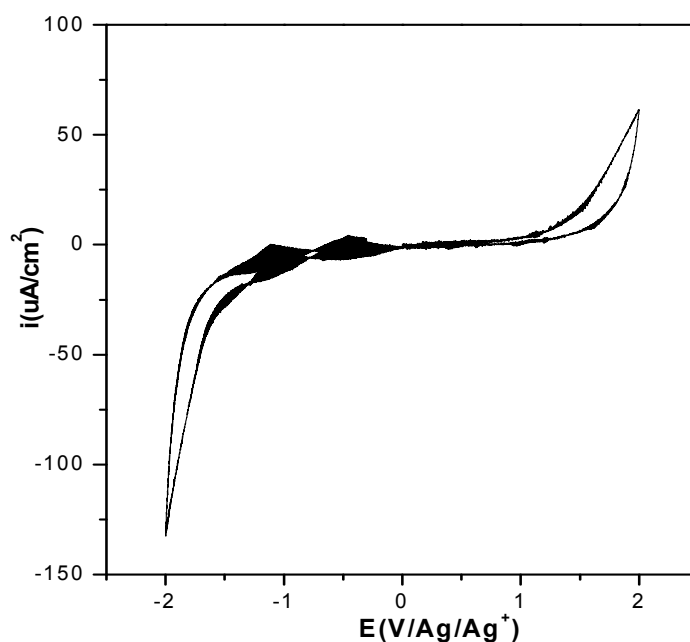


Figure 3 : Voltampérogramme cyclique d'une solution CH_3CN et 10^{-1} M en LiClO_4 sur une électrode de p-Si(100) ($S=0,32\text{cm}^2$) $v = 100\text{mV/s}$.

On remarque d'après la courbe de voltammétrie cyclique que le domaine de stabilité de notre solvant et électrolyte est très large (- 2 V à + 2 V/ECS) et favorable à étude électrochimique du monomère.

I-2-2-Electropolymérisation du monomère sur le silicium

Dans le but de déterminer les conditions opératoires pour l'électrodéposition d'un film de polymère à la surface d'un nouveau matériau à savoir le silicium, nous avons étudié par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique de notre monomère en milieu organique sur une électrode de silicium. Comme l'électropolymérisation du monomère s'effectue par oxydation anodique, le domaine d'étude choisi est situé dans la zone anodique.

La figure 4 montre le voltampérogramme relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1} M, contenant $4 \cdot 10^{-3}$ M d'acide 4-(pyrrol-1-yl)-méthyl) benzoïque sur une électrode de p-silicium ($S=0.32\text{cm}^2$), enregistré sur une gamme de potentiel compris entre -0.2 et 1,2 V/(Ag/Ag⁺), à une vitesse du balayage de 0.1 V/s.

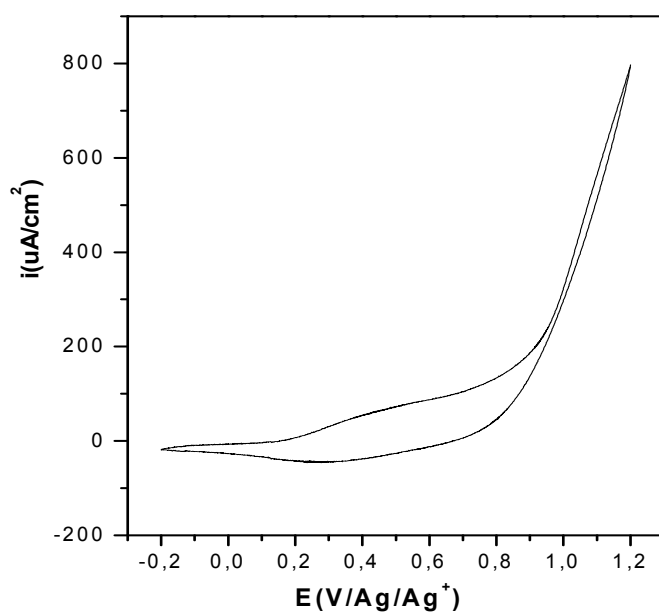


Figure 4 : Voltampérogramme cyclique numérique sur une électrode de p-Si(100) dans $\text{CH}_3\text{CN} / 10^{-1}$ M LiClO_4 et 4×10^{-3} M PAB, à $v = 100\text{mV/s}$.

On observe lors du balayage de potentiel positif un pic très intense au voisinage de 1,1 V, similaire à celui obtenu sur une électrode de carbone vitreux correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'une couche de polymère.

Par contre, au balayage retour, on constate un épaulement situé à 0,3 V/(Ag/Ag⁺) relatif à la réduction du polymère formé au cours de la réaction de polymérisation .

Au cours de l'enregistrement successif des voltampérogrammes (cyclage) comme il est présenté dans la figure 5, le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Le déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant du pic d'oxydation et de réduction du système redox, confirmant le dépôt d'un film de polymère à la surface de l'électrode de p-silicium.

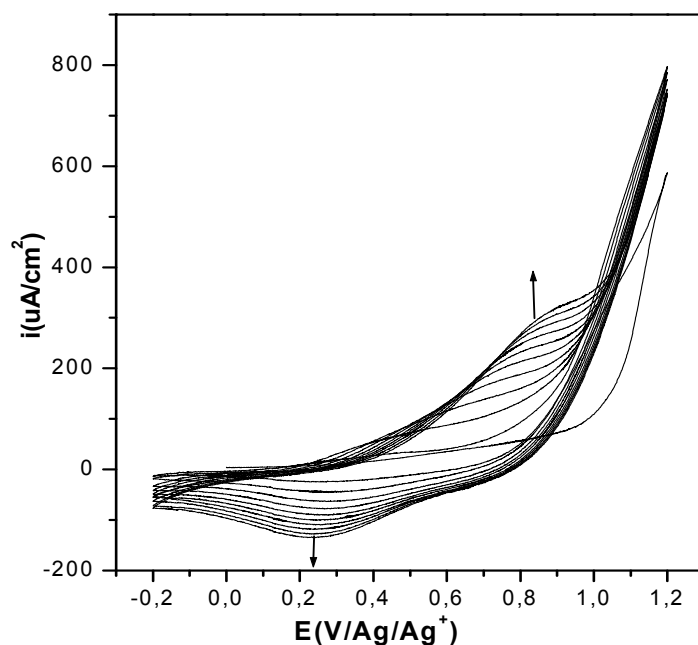


Figure 5 : *Electropolymérisation du PAB par des balayages répétitifs sur p-Si(100)*
($S = 0.32 \text{ cm}^2$), dans $\text{CH}_3\text{CN} / 10^{-1} \text{ M LiClO}_4$ et $4 \times 10^{-3} \text{ M PAB}$ à $v = 100 \text{ mV/s}$.

II- CARACTÉRISATION PAR COULOMÉTRIE

A travers les premières manipulations concernant le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de silicium par voltammétrie cyclique, nous avons constaté que le film polymère déposé est très fin même en augmentant la durée de déposition. Ceci nous

conduit à faire appel à une autre technique à savoir la coulométrie en mode galvanostatique) en imposant un courant, [7].

II-1- Electrodéposition du polymère à courant imposé

L'électropolymérisation de l'acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque a été effectuée sur un électrode de p-silicium ($S=0.32\text{cm}^2$) dans un milieu d'acétonitrile et 10^{-1}M en LiClO_4 comme un électrolyte support pour assurer la conductivité du milieu réactionnel, en imposant un courant de 0,1 mA pendant soixante dix (70) secondes. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montrée sur la figure 6. L'arrêt de l'expérience après soixante dix secondes et dû à l'augmentation du potentiel d'oxydation du monomère (+ 1,5 V) au cours de l'électrolyse. Favorisant ainsi les réactions secondaires et probablement la décomposition du monomère.

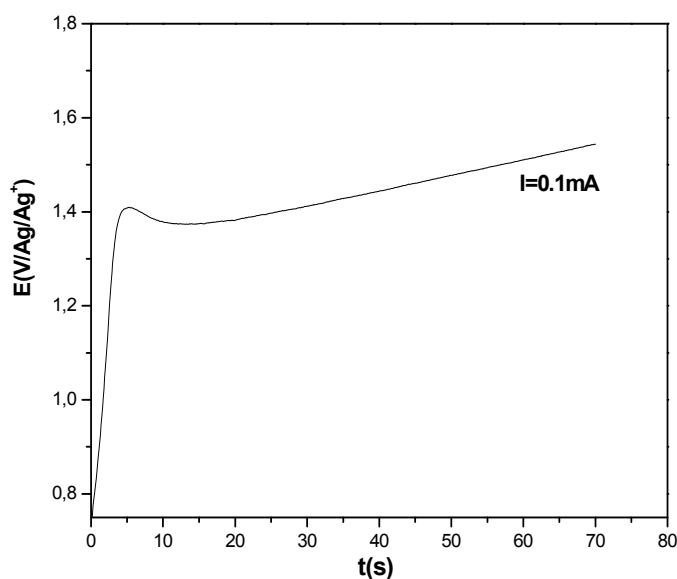


Figure 6 : Courbe de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ en monomère et 0,1 M en LiClO_4 , sur une électrode de p-Si ($S=0.32\text{cm}^2$), à $I_{\text{imposé}} = 0.1\text{mA}$

II -2-Influence du courant imposé

Les propriétés électriques des polymères dépendent très fortement des conditions électriques de synthèse. C'est dans ce contexte que des expériences ont été effectuées en imposant différent courant, les résultats obtenus sont regroupés dans la figure 7.

La figure 7 illustre les courbes de variation de potentiel-temps pour l'électrodéposition du polymère (PAB) sur une électrode de p-Si(100) à différents valeurs des courants, 100 μ A, 200 μ A et 300 μ A dans une solution organique. On remarque que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé. Dans le cas des faibles courant, le potentiel reste presque stable pendant toute l'expérience (figure 7, A). Par contre pour un courant élevé (figure 7, C), le potentiel augmente rapidement, il atteint 4 volts après 30 secondes seulement. Ces résultat montrent clairement que le dépôt du film de polymère s'effectue mieux à des faibles courants.

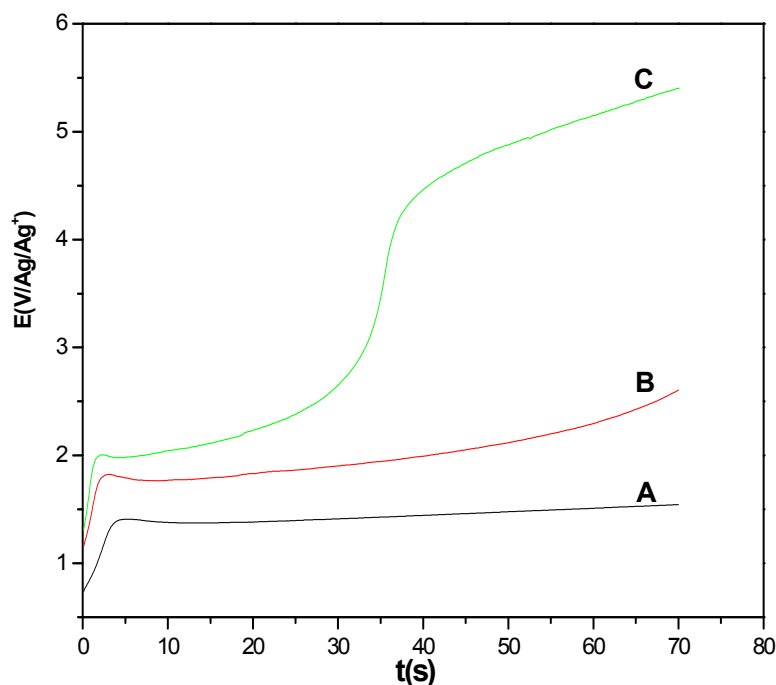


Figure 7 : Courbes de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant 4×10^{-3} M en monomère et 0,1 M en $LiClO_4$, sur une électrode de silicium ($S=0.32$ cm²), charge passée 35mC. A : $I_{imposé} = 0.1mA$; B : $I_{imposé} = 0.2mA$; C : $I_{imposé} = 0.3mA$

III - ETUDE DE L'INCORPORATION DU CUIVRE DANS LES FILMS DE POLYMERE

III-1-Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant avec des particules de cuivre

La méthode principale pour l'incorporation des particules métalliques dans des films de polymères comportant des groupements carboxyliques est représentée dans la figure 8.

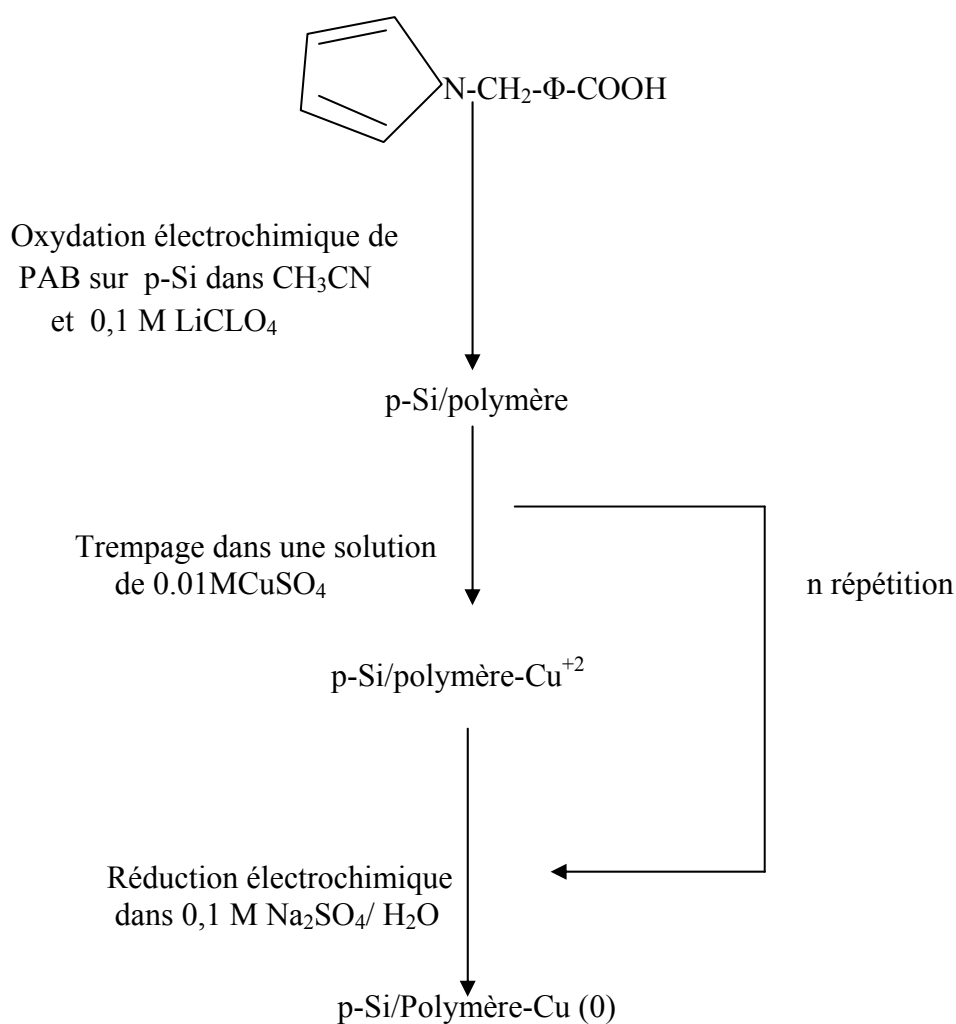


Figure 8 : *Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de Polymère complexant contenant des microparticules de cuivre.*

Après le dépôt du polymère sur le silicium du type **p**, par oxydation électrochimique du monomère (PAB) dans une solution d'acétonitrile 10^{-1} M en $LiClO_4$, l'électrode modifiée est immergée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre 0.01M à pH 5 pendant une quinzaine de minutes, pour échanger les ions H^+ du groupement

carboxylique du polymère avec les ions cuivriques Cu^{+2} de la solution aqueuse, permettant la complexation des ions cuivriques par le polymère. L'électrode est par la suite soigneusement lavée à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer l'excès des cations de cuivre non- associés au polymère, puis plongée dans une solution aqueuse 0.1 M Na_2SO_4 . Elle est ensuite réduite par balayage de potentiel entre 0 V et -1.7V/ECS pour précipiter les particules métalliques du cuivre dans le film de polymère.

Ce processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de métal incorporée dans le polymère.

III-2- Incorporation du cuivre dans le poly [acide 4-(pyrrol-1-yl- méthyl) benzoïque]

III-2-1- Etude électrochimique du cuivre sur p-Si(100)

Le comportement électrochimique de cuivre a été étudié par voltammétrie cyclique sur une électrode de silicium de type -p- d'orientation (100), avec une surface ($S=0.32\text{cm}^2$), dans une solution aqueuse de $\text{pH}=5$, contenant 0.1 M en Na_2SO_4 comme un électrolyte support et 0,01 M en CuSO_4 comme réactif. Les voltampérogrammes cycliques enregistrés à une vitesse de balayage de 100mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre:

-1.6 à 0 V/ECS sont regroupés dans la figure 9.

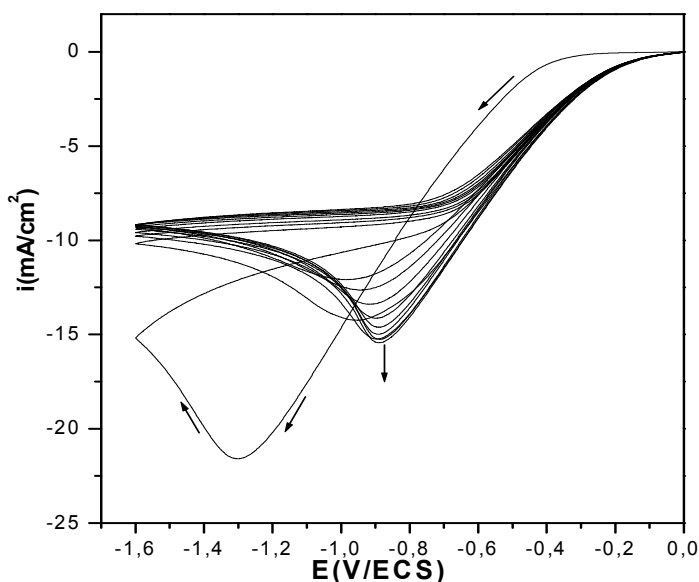


Figure 9 : Courbes de voltammétrie cyclique d'une solution de sulfate de cuivre 0,01 M et 0,1 M en Na_2SO_4 à $\text{pH}= 5$ sur une électrode p-Si(100) ($S=0.32\text{cm}^2$), a v: 100mV/s

D'après ces courbes de voltammétrie cyclique, on constate que leur allure est similaire à celles obtenues sur du silicium du type **n** (Chapitre III, paragraphe 3). En revanche, le potentiel de la réduction du cuivre est déplacé vers les potentiels les plus négatifs. Cela est probablement dû à la nature du substrat (silicium) utilisé. Après le premier cycle, on constate aussi le déplacement du potentiel vers les valeurs moins négatives. Le même phénomène a été observé dans le cas du silicium du type **n**.

III-2-2- Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du cuivre déposé

Une électrode de p-Si(100) modifiée par le dépôt de film de polymère est plongée dans une solution de sulfate de cuivre 10^{-2} M pendant quinze minutes pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par complexation, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de sulfate de sodium par balayage de potentiel entre 0V et -1.7 V/ECS, (figure 10, a). La même expérience a été répétée une seconde fois (figure 10, b) et une troisième fois (figure 10, c) pour augmenter la quantité du cuivre incorporée

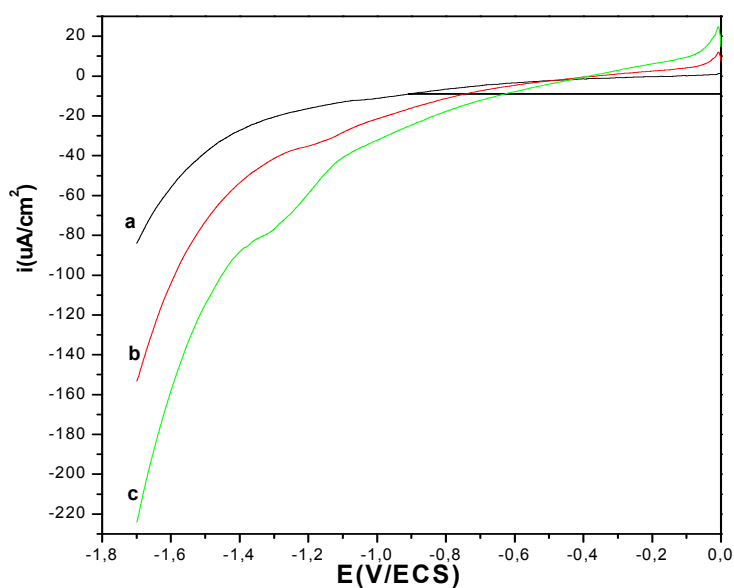


Figure 10 : *Electrodéposition de cuivre sur p-Si/poly(PAB) par balayage à $v = 10$ mV/s après complexation dans une solution de sulfate de cuivre 0,01 M. a: après une incorporation ; b: après deux incorporations ; c: après trois incorporations*

D'après ces courbes, on remarque d'une part, l'apparition d'un pic de réduction clair après la troisième incorporation au voisinage de -1,3 V/ECS caractéristique de la réduction du cuivre sur le silicium et d'autre part l'augmentation de la surtension du dégagement de

l'hydrogène en raison de la présence du cuivre dans le film de polymère qui joue le rôle de catalyseur pour la réduction de l'eau dans notre cas. Au fur et à mesure que la quantité de cuivre incorporé augmente, la surtension de dégagement de l'hydrogène se déplace vers les potentiels les plus positifs. Ces résultats confirment sans ambiguïté l'incorporation de particules de cuivre dans le film de polymère.

IV-CARACTIRISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DU MATERIAU COMPOSITE

Dans le but d'avoir des informations sur les propriétés électriques du matériau composite **silicium/polymère-cuivre**, nous avons fait appel à la technique de spectroscopie d'impédance.

IV-1-Etude du matériau composite silicium/polymère

Dans la figure 11, nous avons représenté les diagrammes d'impédances relatifs à l'électrode de p-Silicium nue (figure 11, A) et au matériau composite p-silicium/polymère (figure 11, B) tracés sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 100 mHz dans une solution aqueuse 0.1M en Na_2SO_4 . Le potentiel imposé choisi est le potentiel à l'abandon du silicium dans ces conditions, il est de -220 mV/ECS.

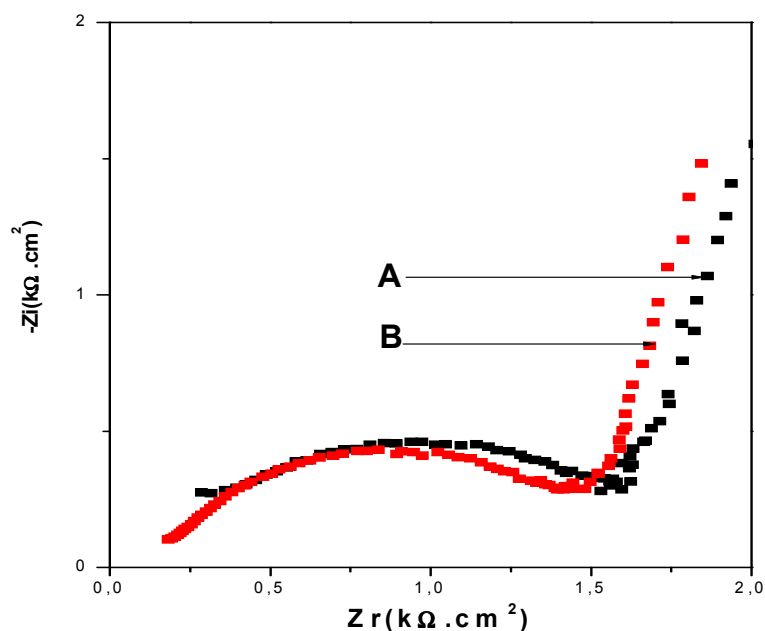


Figure 11 : diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0,1 M en Na_2SO_4 , à potentiel imposé -220 mV/ECS, sur une électrode: A): p-Silicium nue et B): p-silicium/polymère

On remarque, que les deux diagrammes se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'une diffusion.

La comparaison entre les deux courbes correspondantes à l'électrode non couvertes (A) et l'électrode modifiée (B) montrent une modification de l'allure du diagramme d'impédance après dépôt du film de polymère. En effet, une diminution de la résistance est observée, démontrant ainsi, une meilleure conductivité après l'électrodéposition d'un film de polymère conducteur à la surface de l'électrode.

IV-2-Etude du matériau composite silicium/polymère-cuivre

Afin de démontrer l'influence de la présence du cuivre dans le film de polymère sur les propriétés électriques du matériau composite silicium/polymère-cuivre, des expériences ont été effectuées par spectroscopie d'impédance sur quatre électrodes à savoir: silicium nu, silicium/polymère, silicium/polymère-cuivre avec une incorporation puis avec deux incorporation. Les diagrammes sont tracés sur une gamme de fréquence comprise entre 100 KHz et 100 mHz dans une solution aqueuse 0.1M en Na_2SO_4 . Le potentiel imposé choisi est le potentiel à l'abandon du silicium dans ces conditions, il est de -220 mV/ECS, figure 12.

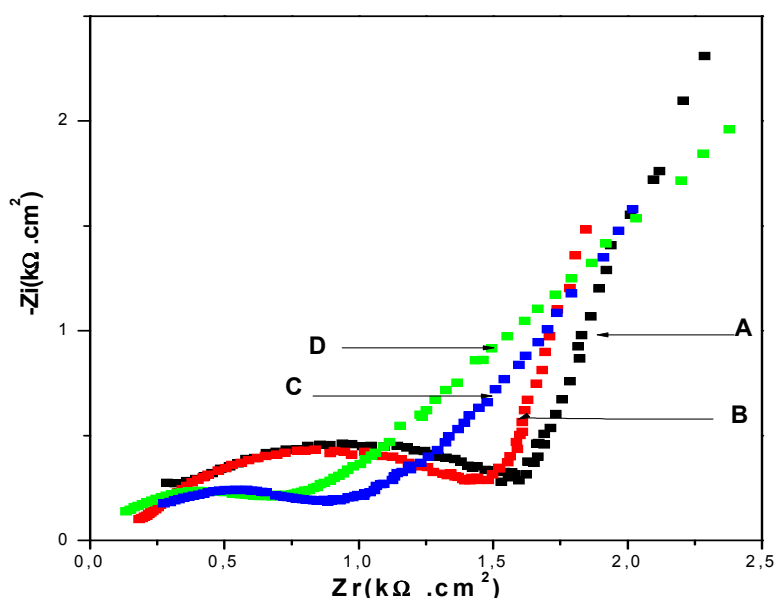


Figure 12 : Diagrammes de Nyquist d'une solution aqueuse 0,1 M en Na_2SO_4 , à $E_{\text{imposé}} = -220 \text{ mV/ECS}$, sur une électrode: A): p-Si nue ; B): p-Si/polymère ; C): p-Si/polymère-Cu, 1^{ère} incorporation ; D): p-Si/polymère-Cu, 2^{ème} incorporation.

Les diagrammes de Nyquist obtenues montrent clairement l'influence de la présence de particules de cuivre dans le film de polymère. En effet, après la première incorporation du cuivre une diminution importante de la résistance électrique est observée, elle passe de $1,5 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (figure 12, A) à $1 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (figure12, C). On note aussi la variation de la résistance de l'électrolyte après incorporation du cuivre. La quantité du cuivre incorporé influe aussi sur la conductivité du matériau composite, puisque après la deuxième incorporation, on constate également une diminution de la résistance qui atteint $0,7 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (figure12, D).

V- CARACTERISATION PHYSIQUE

V-1-Analyse structurale par Rayon X

Dans le but de confirmer la présence de particules de cuivre dans le film de polymère et de prévoir sa structure cristalline, Des tests préliminaires de caractérisation ont été effectués par diffraction des rayons X sur des échantillons. Les spectres résultants nous donne des informations sur la phase cristallographique de cuivre et l'orientation cristalline préférentielle de film déposé. Pour se faire, trois échantillons ont été préparés à savoir :

- cuivre déposé sur silicium par réduction électrochimique directe à potentiel contrôlé
- polymère déposé par électropolymérisation du monomère sur du silicium
- cuivre incorporé par complexation et électroréduction dans le film de polymère déposé sur du silicium

L'analyse des échantillons par DRX a été réalisée à la faculté des sciences de l'ingénieur, Université Abderrahmane Mira, Bejaia.

Dans la figure 13 est représenté le spectre de diffraction des rayons X d'une couche de cuivre électrodéposé sur du silicium type n à potentiel imposé ($E = -0.8\text{V}/\text{ECS}$) par chronoampérométrie ($t = 80$ secondes), dans une solution de sulfate de cuivre $0,1 \text{ M}$. Ce spectre se caractérise par la présence d'un pic intense vers 43.28° et un second pic au voisinage de 50.38° .

La comparaison de notre spectre avec ceux du cuivre donné par les fiches ASTM montre clairement que ces pics sont attribués au cuivre cristallin de forme cubique avec une orientation (111) [8].

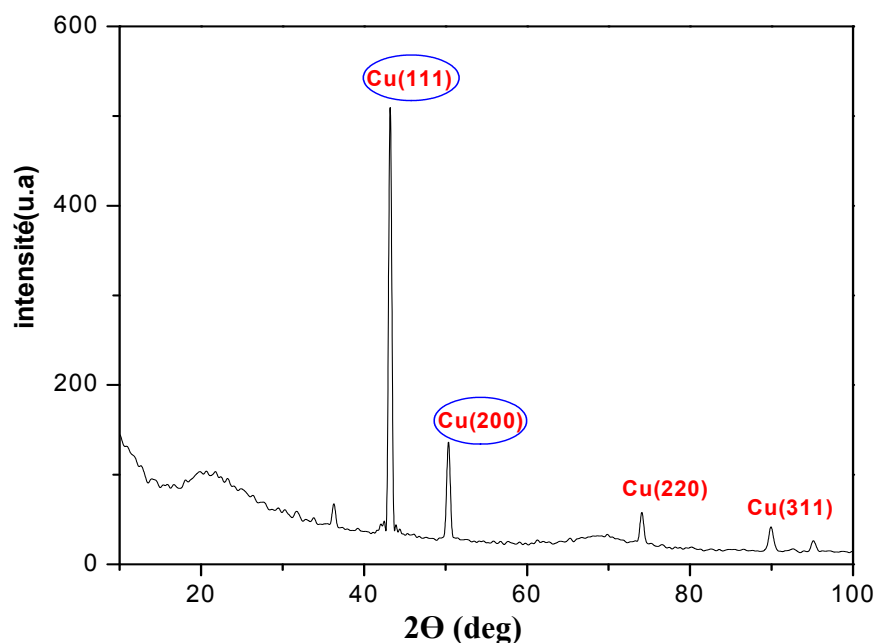


Figure 13: Spectre DRX d'une couche de cuivre obtenu à $E=-0.8V/ECS$.

La taille moyenne des grains a été estimée à partir de la relation de Scherrer [9]. La simple mesure de la largeur à mi-hauteur de pics de diffraction donne une valeur de la taille moyenne des grains, Dans notre cas les valeurs de tailles moyennes selon l'axe de croissance pour les deux pics de Cu (111) et Cu (200) sont respectivement 0.85 \AA et 7.09 \AA . La présence de cette forme cristalline de cuivre a été observée également par plusieurs chercheurs. Notons que cette phase est rencontrée le plus souvent lors du dépôt de Cu par voie physique.

Dans la figure 14, on a représenté les deux spectres DRX, le premier correspond à l'échantillon préparé par dépôt d'un film de polymère sur le silicium (spectre A), le second est le spectre de diffraction du rayon X du matériau composite élaboré par dépôt d'un film de polymère sur du silicium puis l'incorporation du cuivre par complexation des ions cuivriques dans ce film suivi une électroréduction des ions incorporé au cœur du film polymérique (spectre B).

Le spectre (A) ne présente aucun pic. En effet, notre polymère est déposé à la surface de l'électrode (silicium) par voie électrochimique, conduisant ainsi à un polymère amorphe. Ce résultat est en accord avec la littérature.

En revanche le spectre (B) présente des pics bien définis. Ils sont observés vers 43.28° et 73.95° . Ces pics sont attribués à une structure cristalline de cuivre d'une forme cubique, confirmant ainsi l'incorporation des particules cuivrique dans le film de polymère.

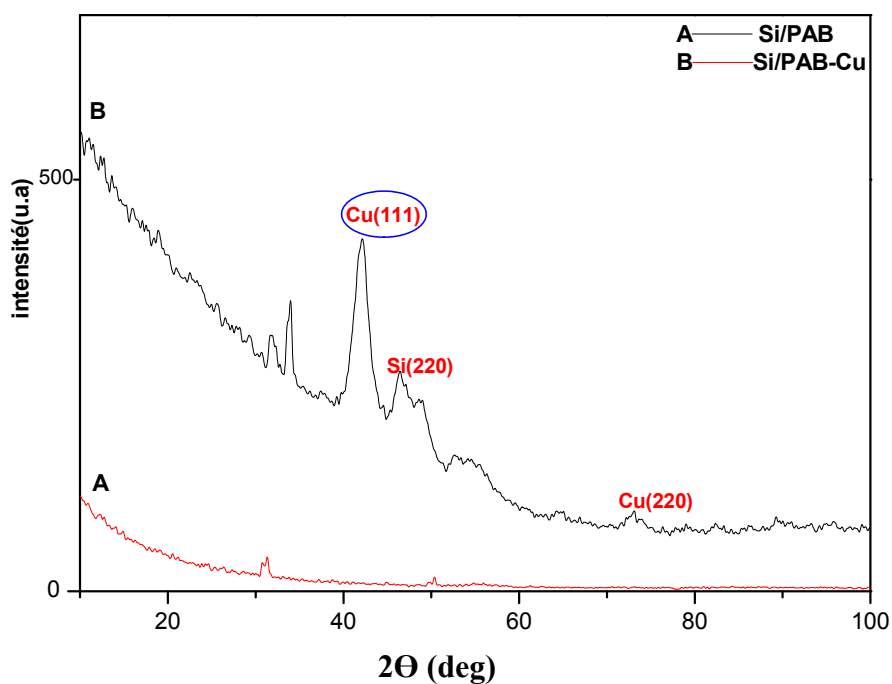


Figure 14: Spectres DRX des deux électrodes A: Si/PAB et B: Si/PAB-Cu.

Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X et ceux obtenus par la méthode électrochimique concernant l'élaboration du matériau composite montrent clairement la présence du cuivre dans le film de polymère. Ceci est confirmé par la présence des pics de réduction du cuivre (par voie électrochimique) et des pics caractéristiques du cuivre (par DRX).

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [1]: T. YAMADA, T. OSA et T. MATSUE ; Chem. Lett, (1987) 1611.
- [2]: J. Y. LEE et T. C. TAN ; J. Electrochem. Soc, 137 (1990) 1402.
- [3]: L. M.ABRANTES et J. P. CORRIERA ; J. Surf. Coat. Tech, 107 (1998) 142.
- [4]: B. BENDEMAGH, Thèse de magister, U.F.A. SETIF, 2005.
- [5]: V. VRKOSLAV, I. JELINEK, G. BRONCOVA, V. KRAL, J. DIAN; J. Sc. Eng, 26 (2006) 1072.
- [6]: C. M. INTELMANN, V. SYRITSKI, D. TSANCOV, K. HINRICHS, J. RAPPICH ; Electrochem . Acta. 53 (2008) 4046.
- [7]: FARID. A. HARRAS, M. S. SALEM, T. SAKKA, Y. H. OGATA; Electrochem. Acta. 53 (2008) 3734.
- [8]: HANAWALT et Al, J. Anal. Chem, 10 (1938) 475
- [9]: B. D. CULLITY, Elements of X-ray Diffraction, 2nd édition, Addison-Wesley, Reading, MA (1978).

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de n-Silicium modifié par un dépôt métallique de cuivre et du p-Silicium modifié par un film de polymère et contenant des particules métalliques du cuivre obtenue par complexation et électroréduction.

L'électrodéposition du cuivre à la surface de n-silicium est réalisée par la réduction électrochimique des ions de sulfate de cuivre en milieu aqueux.

La vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et le pH du milieu électrolytique ont un effet très important sur la quantité de cuivre déposé à la surface de n-silicium.

Le dépôt des films de pyrrole acide benzoïque à la surface de p-silicium est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique. L'incorporation des ions de Cu^{+2} dans le film de polymère est obtenue par la complexation des ions cuivriques dans le film de polymère suivi de l'électroréduction du complexe formé dans une solution de Na_2SO_4 pour précipiter les particules métalliques dans le film de polymère. Le processus d'électrodéposition et la caractérisation du matériau d'électrode obtenu ont été examinés par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance du matériau composite montre un arc de cercle suivi d'une droite, qui est respectivement caractéristique d'un processus de transfert et de diffusion. L'étude montre aussi que l'allure des diagrammes de Nyquist dépend des nombres d'incorporation du métal.

Ce nouveau matériau composite présente une conductivité électrique plus importante après incorporation du cuivre dans le film de polymère.

Comme perspective on peut envisager la caractérisation physique par la technique de microscopie électronique à balayage et tester ce nouveau matériau composite pour des applications dans le domaine de cellules photovoltaïques.

Résumé

Ce travail consiste à l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes composites par la complexation et l'électroréduction de cuivre dans un film de poly (pyrrole acide benzoïque). Le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de silicium est obtenu par oxydation électrochimique du monomère en milieu organique.

L'incorporation des particules de cuivre dans le film de polymère est réalisée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de sulfate de cuivre pour complexer les ions cuivriques, suivis d'une électroréduction dans une solution aqueuse pour précipiter le cuivre sous forme des particules métallique dans le film de polymère.

Mots-clés : électrodes modifiées , polypyrrole fonctionnalisées, silicium, cuivre.

Abstract

The central topic of this work is the preparation of new composites electrodes materials by the complexation and the electroreduction of copper in poly (pyrrole benzoïque acid) film. The depot of polymer film at silicon electrode surface is realized by electrochemically oxidation of monomer in organic solution.

The incorporation of Copper particles in polymer film is realized by immersion of modified electrode in copper solution, then the reduction electrochemically in aqueous solution to dispersed metallic particles in the polymer film.

Key-word: modified electrodes , poly pyrrole functionalized, Silicon, Copper.

ملخص

هذا العمل خصص لتحضير نوع جديد من الالكتروودات المركبة وذلك بتكوين معقدات بين أيونات النحاس و المبلمر بيروول حمض البنزويك ثم إرجاعها . ترسيب المبلمر على سطح الألكترود السليسيوم تم بالأكسدة الكهروكيميائية للمنمير في محلول عضوي. إدخال ذرات النحاس في فيلم المبلمر تم بوضع الالكتروود المحولة في محلول النحاس لتكوين معقد مع فيلم المبلمر ثم إرجاعها كهر وكيميائيا في محلول مائي لترسيب النحاس على شكل ذرات داخل فيلم المبلمر.

كلمات مفتاحية: الالكتروودات المركبة ، مبلمرات، سيليسيوم ، نحاس.