



Université de Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de :

Docteur en 3^{ème} Cycle LMD

en Mécanique

Option : Mécanique des structures et matériaux

Sous le Thème :

Etude de la corrélation entre les paramètres de
l'électrodéposition et la morphologie de la surface
nanostructurée de fils d'AgCl

Présentée par :

SEGHIR MECHAOUR Salah

Devant le jury composé de :

M. OUTTAS Toufik	Prof.	Université de Batna 2	Président
Mme. DERARDJA Akila	Prof.	Université de Batna 2	Rapporteur
M. BENFARHI Said	Prof.	Université de Batna 1	Examineur
M. BENHAYA Abdelhamid	Prof.	Université de Batna 2	Examineur
M. MADANI Salah	Prof.	Université de Batna 2	Examineur
Mme. OULMI Kafia	MCB.	Université de Batna 1	Invitée

02 / 10 / 2018

Dédicace

Je dédie cette thèse :

A la mémoire de ma très chère maman

A mon père, A mes sœurs et mes frères

A tous mes neveux et nièces particulièrement « Youcef »

A mon frère Said

Salah SEGHIR. M

Remerciements

Avant tout, je remercie Allah pour la santé, la patience, le courage et la volonté qu'il m'a donné durant tous ces années d'études.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude et mon estime à Pr. DERARDJA Akila, professeur à l'Institut de Science Médicale, d'avoir accepté de diriger mes recherches, ainsi que pour sa générosité, ses commentaires pertinents et son soutien constant tout au long de ce doctorat.

Je tiens à remercier aussi monsieur KHALLADI Ridha, Maître de conférence à l'université de Sétif.

Je tiens également à remercier monsieur TAIBI Kamel, professeur à l'université de Houari Boumediene qui m'a permis de faire l'analyse (MEB, DRX) au niveau de son laboratoire et m'a fait profiter de ces connaissances sur l'utilisation de ces deux techniques.

Je tiens également à remercier Monsieur OUTTASS Toufik, Professeur à l'Université de Batna 2, qui m'a fait l'honneur de faire partie de ce jury et l'avoir présidé.

Je tiens aussi à remercier ceux qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail : le Professeur BENHAYA Abdelhamid université de Batna 2, monsieur BENFARHI Said professeur à l'université de Batna 1, monsieur MADANI Salah professeur à l'université de Batna 2 et madame OULMI Kafia maître de conférence à l'université de Batna 1.

Je tiens à remercier : Mr. Moussa, Dr. NAOUN Nouredine et madame BOUZGAYA Noura pour m'avoir fourni les moyens nécessaires pour mener à bien mes travaux de thèse au niveau de laboratoire pédagogique de département génie mécanique.

Je tiens à remercier profondément monsieur Dr. SEGHIR Kamel maître de conférence à l'université de Batna 2 pour son soutien.

Table des Matières

Introduction générale.....	2
-----------------------------------	----------

Chapitre I

Etat de l'Art

I. 1 Introduction.....	5
I. 2 Les types d'électrodes de référence usuels.....	6
I. 2. 1 L'électrode à hydrogène	7
I. 2. 2 L'électrode de calomel.....	8
I. 2. 3 L'électrode de référence Ag / AgCl.....	8
I. 2. 4 Autres électrodes de pseudo-référence électrodes	9
I. 3 Travaux récents sur l'électrode Ag/AgCl.....	10
I. 4 Objectif de l'étude	13
I. 5 Conclusion	14

Chapitre II

Généralités sur les techniques d'élaboration des matériaux nanostructurés

II. 1 Introduction	16
II. 2 Définition d'un matériau nanostructuré	16
II. 3 Différentes techniques d'élaboration	16
II. 3. 1 Élaboration par voie chimique (CVD).....	16
II. 3. 2 Élaboration par voie physique (PVD).....	17
II. 3. 3 Élaboration par voie électrolytique	18
II. 4 Modèles classiques de croissance.....	22
II. 4. 1 Energie de surface.....	22
II. 4. 2 Les différents modes de croissance.....	23
II. 5 Conclusion	26

Chapitre III

Techniques d'électrodéposition et de caractérisation

III. 1 Introduction	28
III. 2 Principe de l'électrodéposition.....	28
III. 2. 1 Cellule électrochimique	29
III. 2. 2 Protocole utilisé	29
III. 2. 3 Préparation des substrats	30
III. 2. 4 Bain d'électrodéposition.....	30

III. 3 Méthode expérimentale	30
III. 3. 1 Méthode d'élaboration.....	30
III. 3. 2 Détermination du coefficient de diffusion.....	32
III. 3. 3 Mesure de l'épaisseur	33
III. 4 Caractérisations physico-chimiques	34
III. 4. 1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	34
III. 4. 2 Diffraction des rayons X.....	36
III. 4. 3 Structure cristalline du chlorure d'argent.....	42
III. 5 Conclusion	42

Chapitre IV

Résultats Et Discussion

IV. 1 Introduction.....	44
IV. 2 Analyse des courbes chronoampérométriques.....	44
IV. 2. 1 Cas du dépôt de couche d'AgCl sur des fils d'argent.....	45
IV. 2. 2 Procédé analytique	46
IV. 3 Caractérisation morphologique et structurale des surfaces de chlorure d'argent	50
IV. 3. 1 Caractérisation par microscope électronique à balayage	50
IV. 3. 2 Analyse de la composition chimique par EDXS	53
IV. 3. 3 Etude du diagramme de diffraction du composé Ag/AgCl	56
IV. 4 Mécanisme de croissance d'AgCl	62
IV. 5 Conclusion	64
 Conclusion générale	 66
Bibliographie.....	69

Liste des figures

Chapitre I

Figure I. 1 : Variation de polarisabilité des électrodes	6
Figure I. 2 : Métal d'Ag plongé dans KCl	9
Figure I. 3 : Images MEB montrant le développement d'AgCl	10
Figure I. 4 : Images MEB de la morphologie de surface de différentes couches d'AgCl après potentiodynamique pour différents potentiels.	11
Figure I. 5 : Images MEB d'une électrode Ag / AgCl après anodisation	12
Figure I. 6 : Images MEB des électrodes Ag AgCl préparées dans quatre électrolytes différentes.....	13

Chapitre II

Figure II. 1 : Les trois principaux procédés PVD.....	18
Figure II. 2 : Schéma des régimes surtension et sous-tension	19
Figure II. 3 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étranger	20
Figure II. 4 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée	21
Figure II. 5 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive	22
Figure II. 6 : Structure d'hétéroépitaxie accordée en paramètre de maille, contrainte, et relaxé plastiquement	23
Figure II. 7: Les trois modes de croissance	24
Figure II. 8: Illustration des différentes étapes lors de la croissance SK dans le cas où le paramètre de maille du film épitaxie est légèrement supérieur à celui du substrat.	25

Chapitre III

Figure III. 1 : Montage de l'électrodéposition	28
Figure III. 2 : Description du protocole	29
Figure III. 3 : Dispositif expérimental	30
Figure III. 4 : Saut de potentiel (a) et densité de courant induit (b) par chronoampérométrie	32
Figure III. 5 : Allure d'un courant de chronoampérométrie en zone de limitation diffusionnelle pour $I = f(t^{1/2})$	32
Figure III. 6: Interactions électrons-matière	34
Figure III. 7: Microscope Electronique à Balayage	35
Figure III. 8: Illustration de la Loi de Bragg.....	36
Figure III. 9: Orientation préférentiel des grains.....	37
Figure III. 10 : Diagramme des poudres $I = f(2\theta)$	38

Chapitre IV

Figure IV. 1: Chronoampérogramme théorique d'un dépôt	44
Figure IV. 2 : Densité de courant lors de l'électrodéposition pour différents potentiels (en V) a) 0.5, b) 1, c) 2 et d) 3.....	45
Figure IV. 3: Densité de courant lors de l'électrodéposition pour différents diamètres (en μm) a) 1000, b) 500, c) 300 et d) 250	46
Figure IV. 4 : Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition d'AgCl de potentiel 2 V/ECS, 250 μm , a) chronoampérogramme et b) linéarité du chronoampérogramme.....	47
Figure IV. 5 : La variation de l'épaisseur en fonction de la densité de courant et le temps pour un potentiel de 2 V/ECS, 250 μm diamètre	48
Figure IV. 6 : Evolution du coefficient de diffusion et l'épaisseur de couche déposée en fonction du potentiel appliqué (pour un fil de 250 μm de diamètre)	49
Figure IV. 7 : Evolution de la densité de courant et l'épaisseur de couche déposée a) en fonction des diamètres (pour un potentiel de 2 V) et b) en fonction du potentiel appliqué (250 μm de diamètre)	49
Figure IV. 8 : Configuration possible de la diffusion au niveau de l'interface.....	50
Figure IV. 9 : Images MEB d'AgCl déposé sur un fil d'Ag de 250 μm dans un 1 mol.l ⁻¹ de NaCl pour différent potentiel pour 15min; (a):0.5V, (b):1V, c):2 V.....	51
Figure IV. 10 : Images MEB d'AgCl déposé sur un fil d'Ag par un potentiel DC dans un 1 mol.l ⁻¹ de NaCl pour 15 min, 2 V; (a):1000 μm , (b):500 μm , c):300 μm et d): 250 μm	52
Figure IV. 11: Images MEB d'AgCl déposé sur un fil d'Ag par un potentiel DC dans un 1 mol.l ⁻¹ de NaCl pour 15 min; (a):500 μm , 1 V, (b): 250 μm , 1 V, c):500 μm , 2 V et d): 250 μm , 2 V	53
Figure IV. 12 : Spectre EDX typique d'argent pure.....	54
Figure IV. 13 : Les spectres de film AgCl déposé sur Ag par application d'un DC de 0.5 V pour 1 mol.l ⁻¹ de NaCl à 15 min; (a)250 μm , (b): 300 μm , c) 500 μm) et d) 1000 μm	54
Figure IV. 14 : Les spectres de film AgCl déposé sur Ag par application d'un DC pour 1 mol.l ⁻¹ de NaCl à 15 min; (a):1 V, 250 μm , (b): 1 V, 500 μm , c) 2 V, 250 μm et d) 2 V, 500 μm	55
Figure IV. 15: Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante par PDF des dépôts obtenus à 2 V pour un diamètre de 250 μm	56
Figure IV. 16 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante par approche analytique des dépôts obtenus à 2 V pour un diamètre de 250 μm	59
Figure IV. 17 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante par logiciel de CaRine des dépôts obtenus à 2 V pour un diamètre de 250 μm	60
Figure IV. 18 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRine et celles données par la base de données "PDF" des dépôts réalisés sous 2 V pour un diamètre de 250 μm	61
Figure IV. 19 : Le changement de contrainte dû au travail chimique	62

Figure IV. 20 : Courbes chronoampérométriques : Nucléation instantanée pour deux diamètres a) comparais au modèle théorique, b) 250 μm et c) 1 mm..... 63

Figure IV. 21 : Image MEB en coupe du fil d'AgCl de 1 mm de diamètre sous un potentiel de 2 V 64

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau III. 1 : Facteur de multiplicité m_{hkl} pour les différents systèmes cristallins.....	41
---	----

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Effet du potentiel et le diamètre sur le coefficient de diffusion.....	48
Tableau IV. 2: Variation de l'épaisseur pour différent diamètre après un temps de dépôt égal à 900 s pour un potentiel d'élaboration de 2 V.....	48
Tableau IV. 3 : Les différents paramètres de dépôt à potentiel de 2 V donnés a la base de données "PDF" pour le fil de diamètre 250 μm	56
Tableau IV. 4 : Valeurs des paramètres a_i , b_i et c des ions Ag^+ et Cl^-	57
Tableau IV. 5: Valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Ag^+ et Cl^- en fonction de $\sin\theta/\lambda$ ($\lambda\kappa\alpha\text{cu} = 1.54 \text{ \AA}$).....	58
Tableau IV. 6: Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé AgCl pour $\lambda\kappa\alpha\text{cu} = 1.54 \text{ \AA}$	59
Tableau IV. 7 : Résultat du calcul du diagramme de diffraction des RX du dépôt AgCl . obtenus par le logiciel "CaRIne"	60
Tableau IV. 8 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRine et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda\kappa\alpha\text{cu} = 1.54 \text{ \AA}$).....	61

Nomenclature

F :	Constante de Faraday (96500 C.mol^{-1})
n :	Nombre d'électrons échangés
R :	Constante des gaz parfait ($8.315 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
T :	Température de l'électrolyte
$a_{M^{n+}}$:	Activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte
K_s :	Produit de solubilité de l'activité du chlorure de sodium mercurieux
$E_{M^{n+}/M}^0$:	Potentiel standard de couple redox
Ag :	Argent
AgCl :	Chlorure d'argent
Δa :	Désaccord paramétrique
I :	Densité du courant en (mA/cm^2)
D :	Coefficient de diffusion de l'espèce réduite
t :	Temps de dépôt et C la concentration en espèces électroactives.
m :	Masse déposée chlorure d'argent
M :	Masse molaire chlorure d'argent
ρ :	Masse volumique de chlorure d'argent
V :	Volume déposé de chlorure d'argent
S :	Surface du substrat
e :	Epaisseur du dépôt
$\Theta (^\circ)$:	Angle que forment les rayons X
n :	Nombre entier appelé ordre de réflexion
λ_μ :	Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX

K_{α} :	Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K
L_{α} :	Transition d'un électron de la couche électronique M à la couche L
N_j :	Taux d'occupation de l'atome j sur le site
F_{hkl} :	Facteur de structure
f_j :	Facteur de diffusion atomique
A :	Facteur d'absorption.
m_{hkl} :	Facteur de multiplicité d'une réflexion (hkl).
$D(\theta)$:	Facteur de température.
$LP(\theta)$:	Facteur de Lorentz – Polarisation
I_{hkl} :	Intensité diffractée
P :	Facteur de polarisation
B_j :	Coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j
σ :	Écart quadratique moyen de la vibration atomique

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui, les matériaux nanostructurés occupent une place importante à cause de leurs propriétés intéressantes comparées à celle des matériaux massifs. Ils font l'objet de nombreuses recherches et sont en plein développement. La miniaturisation de la taille de ces matériaux massifs conduit vers des propriétés nouvelles et différentes. Selon leurs utilisations, les matériaux nanostructurés ont des propriétés physiques, chimiques et mécaniques bien déterminées. Les applications actuelles des dispositifs miniaturisés tels que les capteurs nécessitent la conception d'électrodes de référence performantes. L'une des premières utilisations de ces électrodes dans le milieu industriel est l'analyse et le traitement physico-chimique en milieu liquide. Ainsi, de nouvelles électrodes de petite dimension ont été développées en utilisant des technologies issues de la microélectronique. Les avantages de celles-ci par rapport aux électrodes de grandes dimensions sont la rapidité de réponse, la possibilité de production en volume élevé, le bon rapport signal/bruit et enfin la possibilité d'intégration dans des dispositifs miniaturisés tels que les laboratoires sur puce. Ces électrodes sont indispensables pour stimuler par exemple, certaines zones internes ou externes du corps humain ou d'en évaluer le potentiel électrique.

L'électrode Ag/AgCl est une électrode de référence laquelle a été pendant longtemps un élément clé de la cellule électrochimique et qui était destinée à des applications chimiques [1-4]. Actuellement, la sensibilité d'un bon nombre de capteurs physiques, biologiques et chimiques dépend de la stabilité du potentiel de cette électrode [5-8]. La stabilité du potentiel d'une électrode de référence est fortement influencée par plusieurs paramètres selon la technique de son élaboration. Parmi les techniques, l'électrodéposition est la plus vieille à citer [9-13]. Elle a été utilisée comme procédé de plaquage par les bijoutiers. Par la suite, on lui a trouvé plusieurs applications. L'une de ces applications est le dépôt métallique en utilisant un bain électrolytique. Dans ce travail nous avons choisi cette technique de dépôt car elle est simple, peu onéreuse et reproductible. Nous avons réalisé des dépôts de chlorure d'argent sur des fils d'argent destinés à l'usage comme électrode de référence par électrodéposition en mode courant continu (DC). Dans ce contexte, la méthode chronoampérométrie nous a permis d'examiner l'effet de la structure morphologique de la surface obtenue sur la stabilité de l'électrode. Il s'avère que les conditions de dépôt influencent considérablement les propriétés structurales et morphologiques des surfaces d'AgCl obtenues. En conséquence, nous nous sommes fixés comme objectif de tester l'effet du potentiel appliqué sur la morphologie de surface et l'effet de celle-ci sur la

stabilité de l'électrode. Par ailleurs, et dans le but de réduire la taille de cette électrode, nous avons expérimenté l'effet de la réduction du diamètre de celle-ci sur sa stabilité.

Nous avons constaté que la morphologie de la surface obtenue est fonction du potentiel appliqué. Elle passe d'une structure globulaire à une structure en nanofeuillets si on augmente le potentiel de 1 V à 3 V. L'électrode de référence est plus performante pour une morphologie de surface en nanofeuillets.

Par ailleurs, la réduction du diamètre de fils d'argent nous a permis de concevoir des microélectrodes de référence avec une bonne stabilité électrique. Notons que dans ce cas la morphologie en nanofeuillets est présente pour les mêmes conditions que celles appliquées au cours de l'élaboration des électrodes de référence de tailles plus grande.

L'originalité de notre approche est de pouvoir dissocier différents effets d'ordre structural, morphologique ou chimique afin d'éclaircir les relations structures / propriétés dans ce type d'électrode. Sous cet aspect, ce mémoire est organisé comme suit :

Le chapitre I regroupe différents travaux liés aux caractéristiques des électrodes de référence ainsi que de leurs applications.

Le chapitre II rappelle les propriétés des matériaux nanostructurés et détaille les différentes techniques de leurs élaborations.

La définition de la technique d'électrodéposition et le protocole expérimental sont décrits dans le chapitre III.

L'influence des différents paramètres électrochimiques et dimensionnels sur les propriétés structurales et morphologiques des surfaces obtenues sont discutés dans le chapitre IV. Dans ce chapitre, l'effet de la morphologie de surface sur la fonctionnalité de l'électrode de référence Ag/AgCl est, également, discuté.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I
Etat de l'Art

I. 1 Introduction

Ce chapitre a pour objet de définir les différents aspects relatifs au dépôt d'une couche mince d'AgCl sur un substrat en argent. Ce dépôt, généralement considéré pour élaborer des électrodes de référence est une voie prometteuse pour répondre à la demande actuelle de miniaturisation des dispositifs de mesures électrochimiques. Afin que ces mesures soient fiables, l'électrode de référence doit présenter une bonne stabilité électrique. C'est en effet, l'électrode par-rapport à laquelle les potentiels des autres électrodes sont référencés. Dans les systèmes macroscopiques, les mesures électrochimiques sont généralement effectuées dans une configuration à trois électrodes [14]. L'électrode de travail (ET) est l'électrode où la mesure analytique a lieu, une réaction électrochimique se produit si la différence de potentiel entre cette électrode et la solution adjacente est de nature à favoriser le transfert d'électrons, conduisant à un courant. Cette électrode est couplée à une électrode d'un potentiel défini connu, appelé électrode de référence (ER).

A travers cette synthèse bibliographique, il s'avère que la voie électrochimique est une méthode de choix pour réaliser de tels dépôts. L'électrodéposition est une technique de synthèse de moindre coût de matériaux de faibles dimensions pouvant ainsi être utilisée pour la miniaturisation.

Cependant, la miniaturisation des ces électrodes est loin d'être bien maîtrisée car leur stabilité dépend de plusieurs paramètres aussi bien macroscopiques que microscopiques. On peut citer essentiellement :

- la géométrie de l'électrode [15-17]
- le potentiel appliqué [16-17]
- le bain électrolytique [19]
- la morphologie de la surface libre [15, 18, 19]

Les propriétés de l'électrode de référence changent en fonction de la variation de certains paramètres. Cependant, les mécanismes responsables de ces modifications ne sont pas encore élucidés. La plupart des études qui ont été réalisés jusqu'à présent se sont intéressées à la nature du bain électrolytique et à la durée du dépôt [19, 15].

Peu de travaux, expliquent l'effet de la morphologie de la surface de l'électrode sur la stabilité de celle-ci.

I. 2 Les types d'électrodes de référence usuels

Selon l'application et la disponibilité d'espèces ioniques spécifiques dans la solution d'essai, différents systèmes électrode-électrolyte peuvent être utilisés comme électrodes de référence. En général, une électrode de référence unique ne satisfait pas à toutes les exigences d'une électrode de référence idéale, de sorte que ce qui sert d'électrode de référence pour un certain environnement peut ne pas convenir à un autre environnement ou une autre application. L'électrode de référence doit avoir une densité de courant d'échange élevée, elle doit être réversible et non polarisable. Ces propriétés permettront l'échange de charge entre l'interface électrode-électrolyte en raison de réactions électrochimiques. Les facteurs environnementaux ne doivent pas modifier de manière significative le potentiel de l'électrode. La figure I.1 montre des profils courant-tension typiques, indiquant la gamme de bonnes électrodes de référence.

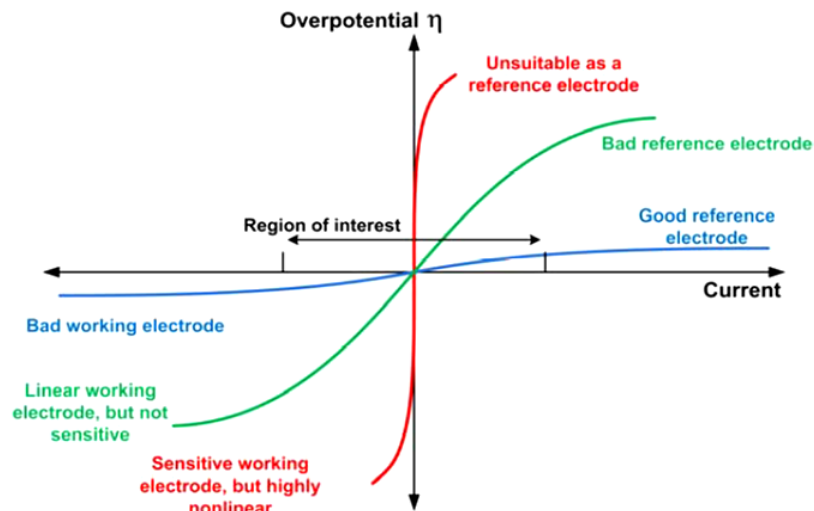


Figure I. 1 : Variation de polarisabilité des électrodes [20]

Dans le cas d'un système électrochimique simple, c'est à dire une électrode d'un métal M plongée dans une solution de l'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un potentiel d'équilibre du à un transfert à l'interface métal-électrolyte.



L'électrode est caractérisée par un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans l'électrolyte.

Le potentiel d'équilibre est, alors, exprimé par:

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad (\text{I. 2})$$

Où $E_{M^{n+}/M}^0$ est le potentiel standard de couple redox, F est la constante de Faraday ($F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$), n est le nombre d'électrons échangés, R est la constante des gaz parfait ($R = 8.315 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T est la température et $a_{M^{n+}}$ est l'activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte.

Il y a quelques types d'électrodes qui apparaissent plus souvent que d'autres comme électrodes de référence dans de nombreuses applications différentes. Nous décrivons brièvement ces électrodes dans ce qui suit.

I. 2. 1 L'électrode à hydrogène

L'électrode à hydrogène standard (SHE) est une électrode dont le potentiel standard est fixé à 0 et les potentiels standards de toutes les autres électrodes sont mesurés par rapport à celle-ci. Elle est conçue d'une surface de platine recouverte de platine noir, laquelle aide à réduire le nombre de protons et agit comme un catalyseur pour la réaction au niveau de l'électrode. Le platine est immergé dans une solution acide, et la progression de la réaction peut être vue comme des bulles de gaz d'hydrogène sur la surface du platine. La cellule entière est contenue dans une enceinte de verre dans laquelle la pression de l'hydrogène est maintenue fixe pour garantir un potentiel de l'électrode égale à zéro. La réaction associée est la suivante:



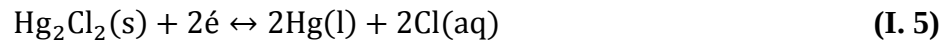
L'équation de Nernst pour cette cellule est:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{(a_{\text{H}^+})^2}{P_{\text{H}_2}} \right) \quad (\text{I. 4})$$

L'intérêt de l'électrode normale à hydrogène réside dans le fait que son potentiel est approximativement égal au potentiel standard du couple redox et ne dépend donc de rien excepté de la température. Bien que le dépôt d'électrodes de platine soit facilement disponible en microfabrication, la conception d'une SHE entièrement microfabriquée peut s'avérer difficile. En plus de nécessiter des chambres à gaz appropriées pour le gaz hydrogène (qui pourrait ne pas être favorable aux semi-conducteurs), il est indispensable d'utiliser des régulateurs de pression microfabriqués qui maintiendraient la pression d'hydrogène constante, puisque la pression du gaz affecte le potentiel de l'électrode.

I. 2. 2 L'électrode de calomel

L'électrode au calomel saturé (SCE) est constituée de mercure recouvert d'une pâte de chlorure de mercure (Hg_2Cl_2 calomel). L'ensemble est en contact avec une solution saturée de KCl, enfermé dans un tube de verre. Un fil de platine est utilisé pour le contact externe [21]. Les avantages d'une telle électrode sont la facilité de construction et le potentiel stable. Cependant, travailler avec du mercure est dangereux en raison de sa toxicité. L'équation associée pour la réaction redox de l'électrode au calomel est la suivante:



La relation de Nernst entre le potentiel et la composition est:

$$E_{\text{cal}} = E_{\text{Hg}, \text{Hg}_2^{+2}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-}) \quad (\text{I. 6})$$

où $K_s = a_{\text{Hg}_2^{+2}} * a_{\text{Cl}^-}^2$ est le produit de solubilité par l'activité du chlorure de sodium mercurieux. C'est une constante qui est généralement incluse dans le potentiel standard de l'électrode argent / chlorure d'argent tel que :

$$E_{\text{cal}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{Cl}^-}) \quad (\text{I. 7})$$

Évidemment, le potentiel dépend de l'ion chlore selon l'équation de Nernst, donc le maintien de la saturation en KCl est vital pour un potentiel stable. Le potentiel d'électrode standard pour l'électrode de calomel saturée est de 0,245 volt. La densité de courant d'échange pour l'électrode de Calomel est d'environ $1 \text{ A} / \text{cm}^2$ [22].

Bien que des électrodes miniaturisées contenant du mercure aient été fabriquées [23-24], elles nécessitent souvent une forme de matrice de gel pour maintenir l'électrode de mercure en place. L'incorporation de tels gels n'est pas facilement compatible avec les techniques de microfabrication. L'inconvénient majeur de la toxicité du mercure liquide fait que le SCE ne soit pas un candidat très attrayant pour la miniaturisation.

I. 2. 3 L'électrode de référence Ag / AgCl

Un métal (typiquement Ag) est plongé dans une solution qui contient des ions de chlore (Fig. I. 2). Le potentiel est donné par l'équation de Nernst, mais on peut y intégrer le produit de la solubilité du sel précipité. L'électrode argent / chlorure d'argent est de loin le type d'électrode qui présente une perspective d'application à plus grande échelle en raison de sa construction simple et de sa fiabilité [25-28]. Le modèle macroscopique est composé d'un matériau en argent immergé dans une solution riche en ions Cl^- comme le KCl, le tout est

enfermé dans un tube de verre et séparé de la solution d'essai par une membrane et un pont salin.

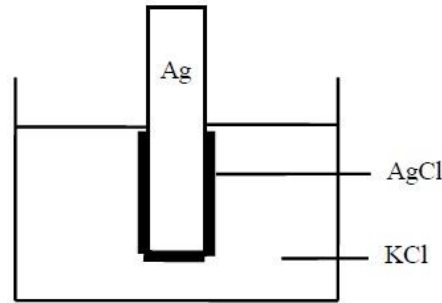
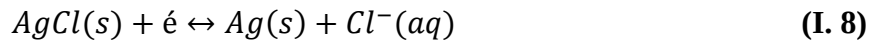


Figure I. 2 : Métal d'Ag plongé dans KCl

La réaction suivante se produit au niveau de l'électrode Ag / AgCl:



Selon cette réaction, il est attendu que l'ion chlore joue le rôle d'espèce chimique dans le fonctionnement de l'électrode et que son activité, liée à sa concentration, ait un impact significatif sur le potentiel de l'électrode [29]. Le potentiel d'électrode peut être obtenu à partir de l'équation de Nernst en substituant les quantités appropriées dans l'équation (I. 8).

$$E_{Ag,AgCl,Cl^-} = E_{Ag,Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln K_s - \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl^-}) \quad (I. 9)$$

où K_s est le produit de la solubilité.

$$E_{Ag,AgCl,Cl^-} = E_{(Ag,Ag^+,Cl^-)}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl^-}) \quad (I. 10)$$

Dans une solution de remplissage riche en chlorure, le flux de courant qui provoque une variation de la teneur en chlorure n'affectera pas son potentiel chimique c'est ce qui constitue la raison de la stabilité de cette électrode. Le potentiel d'électrode standard pour l'électrode Ag / AgCl est de 0,22 Volt à l'unité Cl^- d'activité. Comme l'électrode Ag / AgCl est souvent utilisée avec une solution de HCl saturée, le potentiel d'électrode pratiquement utilisé est de 0,199 V[30].

I. 2. 4 Autres électrodes de pseudo-référence électrodes

Plusieurs autres systèmes électrochimiques peuvent servir d'électrodes de référence. L'oxyde d'iridium / iridium est une électrode de pseudo-référence typique constituée d'iridium métallique et traitée par un agent oxydant pour former une couche d'oxyde. Bien que le procédé de microfabrication de ce type d'électrode de référence soit bien connu, sa sensibilité aux ions hydrogène reste un inconvénient majeur pour son application dans les solutions de test à pH varié [31]. D'autres électrodes de référence tels que le mercure-oxyde de mercure et le mercure-

électrodes de sulfate mercurieux sont applicables dans la zone où la présence des ions chlore ne sont pas souhaitables. L'électrode de sulfate de cuivre-cuivre est l'électrode de référence qui est utilisée typiquement pour la protection cathodique industrielle.

I. 3 Travaux récents sur l'électrode Ag/AgCl

Xianbo Jin et al ont conçu une électrode d'AgCl de forme carrée dont la dimension est de 0.25 cm^2 par anodisation. Ils ont utilisé un bain électrolytique d'HCl avec une concentration de 0.1 mol.l^{-1} . la densité de courant appliquée est de l'ordre de 0.2 mA.cm^{-2} pour des durées variant de 10 min jusqu'a 5h. Après caractérisation au MEB et au diffractomètre à rayon X, les auteurs ont noté que la morphologie change pour des durées comprise entre 10 min et 3.5 h [15]. Au delà de 3.5 h la morphologie reste la même (Fig. I. 3).

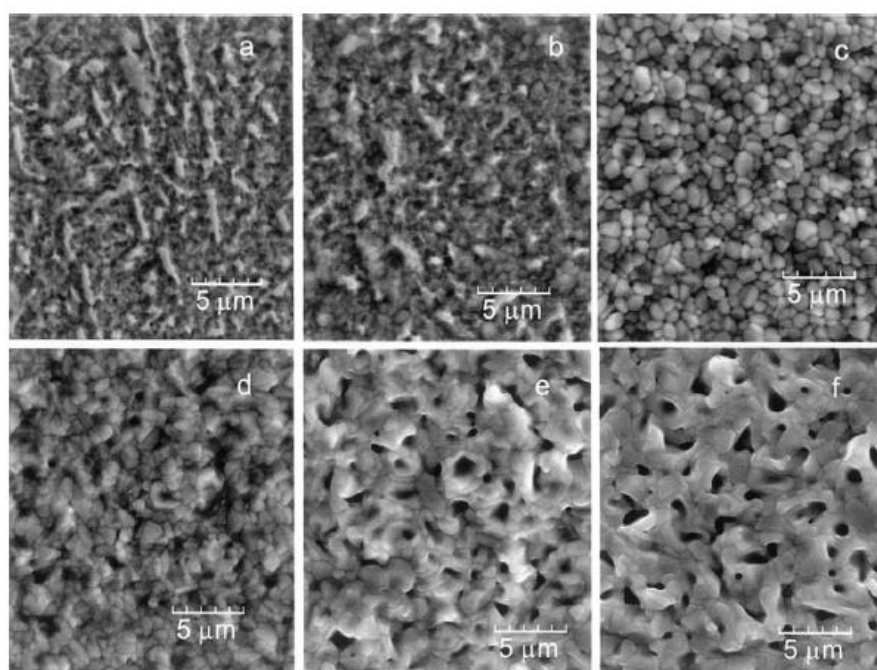


Figure I. 3 : Images MEB montrant le développement d'AgCl. (a) Substrat gravé avant le dépôt d'AgCl; (b) 10 min; (c) 1 h; (d) 1,5 heure; (e) 3,5 h et (f) 5 h [15]

S. Safari et al ont fabriqué une électrode de référence Ag/AgCl par la technique d'électrodéposition en appliquant deux modes différents courant continu (DC) et courant pulsé (AC). Pour la caractérisations des morphologies obtenues ils ont utilisé le microscope électronique à balayage (MEB). Les auteurs ont étudié l'effet du potentiel en mode DC et celui de la fréquence en mode AC sur la morphologie des électrodes élaborées, ils ont constaté que lorsque le potentiel en mode DC augmente, la morphologie de surface passe d'un forme en grains à un aspect en nanofeuillet. Ce même phénomène est observé en mode courant pulsé (AC) pour des fréquences élevée [16].

Pour leurs part, Hung Ha et al examinent la formation et la croissance de la couche d'AgCl sur l'argent. Ils ont utilisé la technique de la polarisation potentiodynamique et galvanostatique. Leur montage comporte un fil d'argent de diamètre 0.5 mm et de longueur 2 cm en électrode de travail, une électrode de référence en calomel saturé (SCE) et une contre électrode de platine. Le bain électrolytique est une solution de NaCl concentré 9 g/l. Ils ont déduit les valeurs du potentiel qui permet la formation de la couche d'AgCl sur Ag. Les auteurs ont utilisé le MEB pour caractériser la surface de la couche déposée, la spectroscopie dispersive des rayons X (XEDS) et la diffraction des rayons X (XRD), pour caractériser la structure interne de celle-ci. Aussi, ils ont utilisé la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour mesurer la résistance ohmique de la couche d'AgCl. Les auteurs ont conclu que lorsqu'ils appliquent un potentiel de 0.08 V_{SCE}, la morphologie d'AgCl est discontinue en présence d'un pourcentage d'argent plus important que celui du chlore [17]. Pour un potentiel aux environs de 0.6 V_{SCE} la morphologie est continue et les pourcentages d'argent et de chlore sont les mêmes (Fig. I. 4).

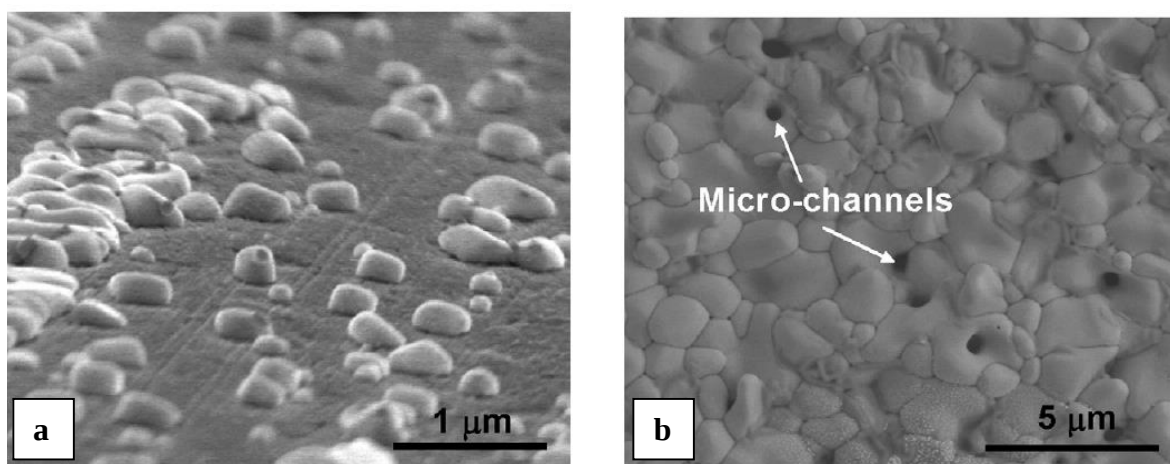


Figure I. 4 : Images MEB de la morphologie de surface de différentes couches d'AgCl après potentiodynamique pour différents potentiels. (a) +0,08 et (b) +0,60 V_{SCE} [17]

D'un autre côté, D. Stoica et al étudient l'influence de la procédure de fabrication sur la performance électrochimique de l'électrode de référence Ag/AgCl. Dans leurs travaux, la préparation électrolytique thermique passe par trois étapes principales, la synthèse de Ag₂O à partir de AgNO₃, ensuite la décomposition thermique de Ag₂O pour former Ag métallique et enfin la conversion d'Ag à AgCl par anodisation. Ils trouvent que la technique de préparation de l'électrode influence sa morphologie, en particulier sa porosité. Les auteurs ne sont pas arrivés à bien établir une relation entre la porosité et la performance de l'électrode. Par contre, ils ont expliqué l'effet du protocole de préparation de l'électrode sur sa performance [32].

P. J. Brewer et al ont procédé par potentiel constant au lieu de l'approche habituelle par courant constant pour concevoir des électrodes de référence Ag/AgCl. Les auteurs considèrent des échantillons d'argent de longueurs différentes sur lesquels ils ont appliqué un potentiel de 50 mV pendant 2500 s. À travers la microscopie à balayage, les images montrent une structure plus poreuse que celles obtenues par l'application d'un courant constant (Fig I. 5). Ce qui signifie que l'application d'un courant constant réduit la porosité des matériaux Ag/AgCl [18].

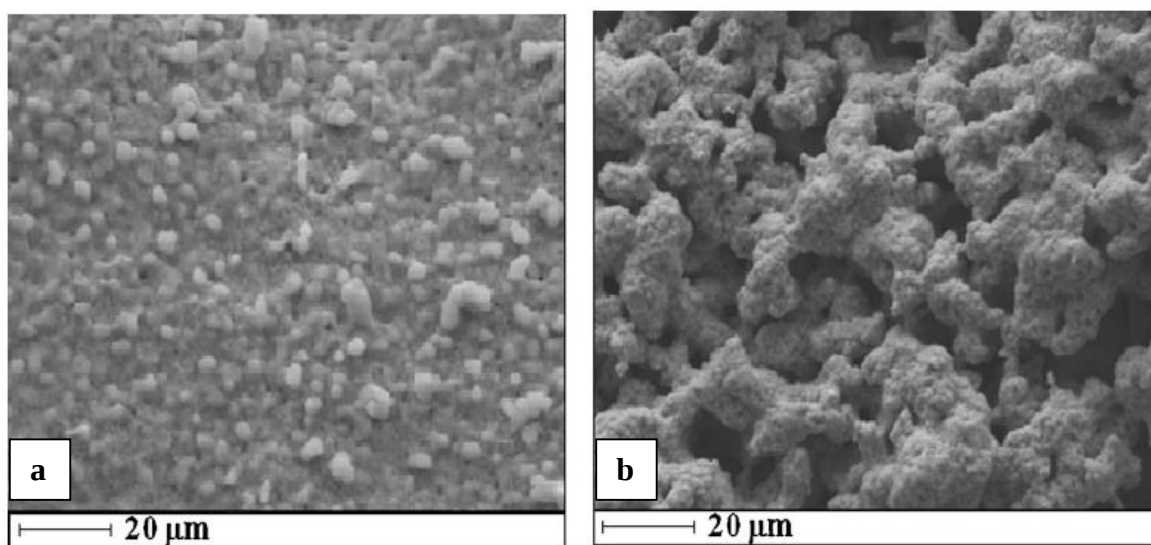


Figure I. 5 : Images MEB d'une électrode Ag / AgCl après anodisation en (a) courant constant et (b) potentiel constant [18]

Les mêmes auteurs ont étudié l'influence du changement d'électrolyte sur la performance de la microstructure de la surface de chlorure d'argent. Dans leur travail, ils ont utilisé la technique d'anodisation pour fabriquer ces électrodes en variant la composante du bain électrolytique (LiCl, NaCl et RbCl). Les différentes électrodes Ag/AgCl obtenues ont été comparée à une électrode de référence Ag/AgCl anodisé dans du chlorure d'hydrogène. Les auteurs concluent que la taille du cation dans le métal a une influence sur la microstructure de la surface de l'électrode. La surface présente une porosité élevée pour les cations de taille réduite. Dans ce cas l'électrode présente une bonne stabilité. Aussi, ils trouvent que les bains électrolytiques HCl et LiCl sont mieux adaptés pour obtenir une stabilité satisfaisante [19]. Les morphologies des électrodes sont illustrées sur la figure I. 6.

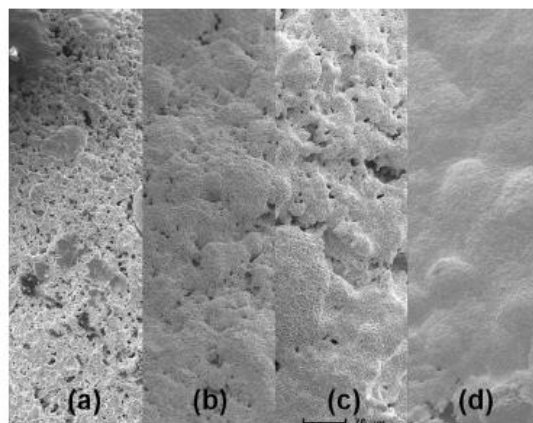


Figure I. 6 : Images MEB des électrodes Ag | AgCl préparées dans quatre électrolytes différentes (a) HCl, (b) LiCl, (c) NaCl et (d) RbCl [19]

I. 4 Objectif de l'étude

Dans l'histoire de l'électrochimie, l'électrode de référence occupe une place centrale. Sa fonction n'est pas seulement de compléter la cellule électrochimique de mesures mais aussi de fournir un potentiel constant stable. Ses caractéristiques devraient veiller à la précision des mesures. Actuellement, le besoin de concevoir des dispositifs nécessaires au traitement d'échantillons de très petite taille et le contrôle des paramètres physico-chimique est croissant. Dans le contexte des demandes de plus en plus exigeante, la présence d'une électrode de référence de taille réduite et performante est indispensable. L'exemple le plus frappant de la nécessité d'une telle électrode est le capteur. Les capteurs sont présents dans de nombreux aspects de notre vie, avec des applications allant de la sécurité jusqu'au domaine de la santé. La miniaturisation de ces systèmes analytiques peut répondre de manière générale à des besoins multiples de l'activité humaine comme la détection in-situ et in-vivo et la rapidité de l'analyse. Pour la surveillance de la qualité de l'air, par exemple, un réseau miniaturisé de capteurs intégrant une électrode de référence a été conçu. Le gaz à analyser diffuse à travers une membrane perméable vers l'électrode sensible. Selon sa nature, le gaz est soit oxydé à l'anode (électrode de travail), soit réduit à la cathode. Le signal électrique généré entre les bornes des deux électrodes est proportionnel à la concentration [6, 7, 5, 8].

Aussi, et pour déterminer l'activité enzymatique dans des extraits cellulaires ou des fluides biologiques, on utilise des biocapteurs ampérométriques. La détermination de l'activité enzymatique en solution se fait par chrono-ampéremétrie. En effet, le produit formé au cours de la réaction enzymatique peut être détecté directement par une réaction d'oxydo-réduction se produisant à l'électrode. Dans de tels dispositifs, les électrodes de référence permettent le réglage des capteurs. Cependant, si la taille de l'électrode est réduite ou si sa géométrie est

modifiée, ses caractéristiques changent. En réduisant la taille, la principale préoccupation concerne l'évolution structurale des dépôts électrolytiques afin d'améliorer la stabilité de leurs propriétés fonctionnelles et définir les corrélations précises et prédictives entre les conditions d'élaboration et les caractéristiques structurales. En littérature, il existe pour certains systèmes tels que celui qui fait l'objet de cette étude (Ag/AgCl) des pseudo-corrélations. Ce problème est probablement typique de l'électrochimie appliquée des matériaux [33-38].

Pour les propriétés fonctionnelles, les caractéristiques essentielles du dépôt Ag/AgCl à l'échelle nanométrique sont : Les dimensions des grains, les régions des matériaux présentant une orientation donnée du réseau cristallin, les gradients de densité atomiques et les zones de composition chimique différentes.

L'électrodéposition dans notre cas a permis d'obtenir une surface d'AgCl nanostructurée à partir d'une solution électrolytique. A l'aide de la même technique et pour le même dépôt, des surfaces de morphologie différentes ont été obtenues sous d'autres conditions [39-42].

I. 5 Conclusion

Dans ce chapitre, Nous avons rappelés la définition d'une électrode de référence ainsi que ses caractéristiques. Nous avons également, fait le tour des différents types de cette électrode pour justifier le choix du dépôt Ag/AgCl que nous avons considéré.

Chapitre II

Généralités sur les techniques d'élaboration des matériaux

II. 1 Introduction

Nous rappelons dans ce chapitre les techniques d'élaborations des matériaux nanostructurés. La microstructure d'un matériau peut être évaluée à différentes échelles (surface, volume). Celle-ci peut être caractérisée par la rugosité ou la morphologie de surface mais aussi par l'arrangement, la taille et l'orientation des grains et par la présence de défauts dans le cristal. Les propriétés des matériaux dépendent fortement de leur microstructure et donc de leur réseau cristallin [43], ce qui implique que de nombreuses propriétés physico-chimiques peuvent être affectées par une échelle dite nanométrique.

Le dépôt des couches minces sur les différents substrats est une étape essentielle dans la majorité des domaines de la technologie moderne. Il existe plusieurs méthodes pour déposer des couches métalliques [43-45].

Les procédés ci-après sont employés pour l'obtention de matériaux nanostructurés.

- * Elaboration par voie physique, (PVD).
- * Elaboration par voie chimique, (CVD).
- * Elaboration par voie électrolytique.

II. 2 Définition d'un matériau nanostructuré

La particularité essentielle des matériaux nanostructurés est la proportion très importante du volume occupé par les joints de grains et plus généralement par les interfaces, par rapport au volume des grains eux-mêmes. On aurait là un mélange de cristaux et de phase amorphe. Il est alors clair que l'extrapolation aux matériaux nanostructurés des modèles établis pour des phénomènes qui font intervenir les joints est problématique. Autre particularité pour des grains nanométriques, il devient très difficile de stocker des dislocations. Rappelons que les dislocations sont des défauts linéaires de l'empilement cristallin qui en se déplaçant provoquent la déformation plastique. Certains procédés d'élaboration des matériaux nanostructurés laissent subsister des porosités. Celles-ci affectent bien évidemment les diverses propriétés mécaniques.

II. 3 Différentes techniques d'élaboration

II. 3. 1 Élaboration par voie chimique (CVD)

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction

chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique..

Plusieurs types de techniques CVD sont distinguées en fonction de la température et de la phase gazeuse en présence. Les techniques CVD sont différenciées par le type d'énergie utilisée pour activer la réaction chimique :

*** La CVD thermique**

*** OMCVD (Organo-Metallic CVD)**

*** LCVD (Laser CVD)**

*** PECVD (Plasma-Enhanced CVD)**

II. 3. 2 Élaboration par voie physique (PVD)

Le développement de la technologie du vide a progressé considérablement pendant les trois dernières décennies et cela a permis le développement des techniques de dépôt sous vide telles que les techniques de base de la PVD, à savoir l'ablation laser, l'évaporation et la pulvérisation sous toutes ses formes. Cette technique utilise principalement les procédés suivants:

II. 3. 2. 1 Ablation Laser

L'ablation laser est une technique de dépôt qui utilise un faisceau laser impulsif. Le faisceau est focalisé sur une cible placée dans une enceinte sous ultra-vide. Les impulsions lasers permettent la vaporisation de matériaux sous forme de plasma (figure II.1.a). Le panaché de matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [46-48].

II. 3. 2. 2 Évaporation thermique

L'évaporation est une technique d'obtention des films sous vide qui consiste à évaporer ou sublimer un matériau (figure II.1.b). Le dépôt se fait par condensation de la phase vapeur sur un substrat. La vapeur du matériau à déposer est produite par son chauffage à l'état source [19]. Les procédés de chauffage jusqu'à évaporation sont multiples, on trouve: Le chauffage électrique par l'intermédiaire d'une résistance (effet Joule), par induction d'un champ magnétique, par bombardement électronique et par laser.

II. 3. 2. 3 Pulvérisation cathodique

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches

traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre.

Ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stoechiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

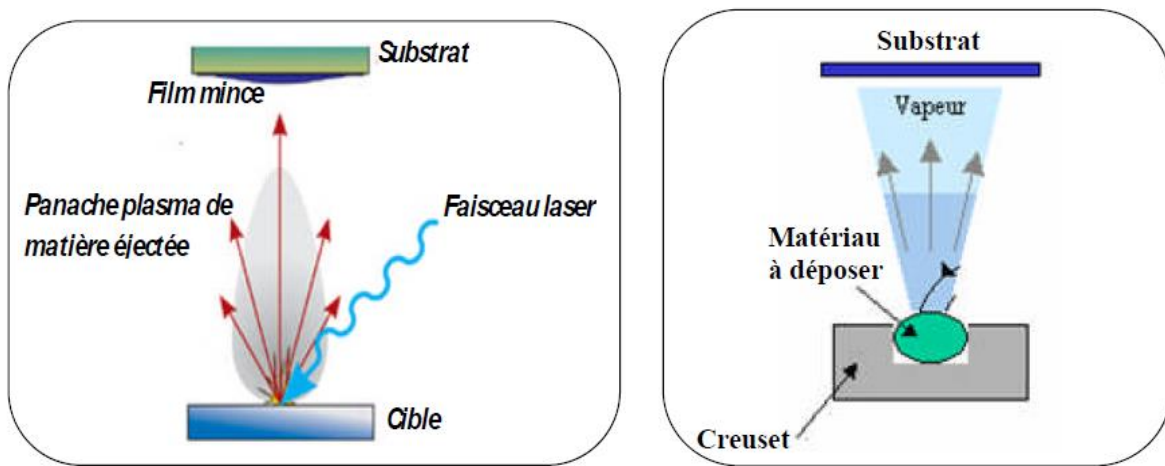


Figure II. 1 : Les trois principaux procédés PVD a) Procédé d'ablation laser, b) Évaporation thermique

II. 3. 3 Élaboration par voie électrolytique

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer un courant électrique entre deux électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions d'élaboration (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir des tailles de grains nanométriques. Cette technique d'élaboration peut présenter l'inconvénient d'introduire pendant la déposition des impuretés présentes dans la solution électrolytique. Ces impuretés sont alors susceptibles d'influencer fortement le comportement physico-chimique du dépôt. Les dépôts réalisés présentent un faible taux de porosité, des tailles de grains de 10 nm peuvent être obtenues en présence d'additifs. Les défauts spécifiques à chaque procédé d'élaboration vont conditionner les caractéristiques mécaniques et électrochimiques.

II. 3. 3. 1 Mécanisme d'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal implique la réduction d'ions métalliques d'une solution sur un substrat conducteur. Dans le cas d'un système électrochimique simple, une électrode d'un métal M plongée dans une solution d'un de ses sels M^{n+} , il s'établit un potentiel d'équilibre du au transfert à l'interface métal-électrolyte.



L'électrode est caractérisée par un potentiel d'équilibre E_{eq} défini par l'équation de Nernst qui dépend du potentiel normal d'oxydoréduction du couple M^{n+}/M et de l'activité des espèces M^{n+} dans l'électrolyte [51-52]:

$$E_{eq} = E_{M^{n+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right] \quad (II.2)$$

Le potentiel d'équilibre peut être déterminé expérimentalement en mesurant la différence de potentiel ΔE entre cette électrode et une électrode de référence, c'est-à-dire une électrode dont le potentiel est constant et indépendant du milieu dans lequel elle est plongée. L'équation de Nernst permet de distinguer deux domaines de potentiel (Figure II.2) en supposant qu'il n'y a, ni formation d'alliage, ni interdiffusion :

- Lorsque le potentiel appliqué (E) à une électrode, est inférieur à E_{eq} , il est dit cathodique et nous parlerons de dépôt en surtension ou Over Potential Deposition (OPD).
- Lorsque le potentiel appliqué (E) est supérieur à E_{eq} , il est dit anodique et nous parlerons de dépôt en sous-tension ou Under Potential Deposition (UPD).

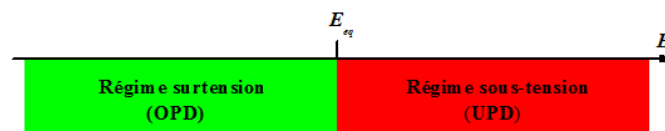


Figure II. 2 : Schéma des régimes surtension et sous-tension [51]

Le processus d'électrocristallisation (Fig. II.4) peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

1) Le transfert de masse

Ce transfert correspond à l'apport des ions hydratés du sein de la solution jusqu'à l'interface métal-solution., sous l'action associée de trois effets :

La migration : Déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.

La diffusion : Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.

La convection : Transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

2) Le transfert de charge

Le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en trois étapes :

- * Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- * Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- * Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

3) La cristallisation

Le développement du réseau cristallin à partir des adions dépend maintenant substantiellement des aspects de la surface de l'électrode (nature, état de surface, contaminations, additifs, température, surtension...). L'adion se développant préférentiellement sur une surface plane, il diffuse alors vers une imperfection du réseau cristallin afin de s'y intégrer.

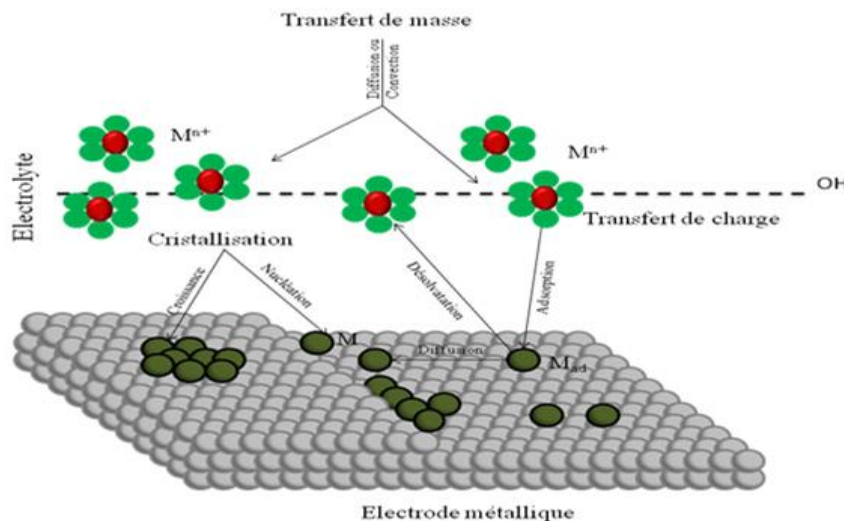


Figure II. 3 : Modèle d'un processus d'électrodéposition d'un métal sur une électrode étrangère [51]

A partir des trois étapes d'un processus d'électrodéposition détaillées ci-dessus, la formation d'un dépôt électrolytique nécessite aussi l'utilisation d'un bain de bonne conductivité et d'une satisfaisante stabilité dans l'objectif de reproductibilité. Les choix de potentiels de décharge, des gammes de température, des densités de courant et d'agitations, constituent autant de paramètres à gérer et à déterminer afin d'obtenir des dépôts correspondant aux caractéristiques recherchées.

L'adjonction de certaines substances dans l'électrolyte peut engendrer des modifications de cinétiques et de croissances des dépôts. Ces additifs métalliques ou organiques

permettent de modifier sensiblement les propriétés physico-chimiques des dépôts et de contrôler certaines caractéristiques (taille des cristallites, absence de piqûres...)

II. 3. 3. 2 Nucléation et croissance électrochimique

Les modèles de la déposition électrochimique sur un substrat étranger admettent que la formation de nuclei (germes) se produit à la surface du substrat sur certains sites spécifiques [51-52]. Le mécanisme de nucléation est généralement décrit par deux types [53]: nucléation instantanée et nucléation progressive. Ainsi, le processus de nucléation peut se produire à des vitesses différentes (rapide ou lente), en fonction du système (liquide dans un gaz, cristaux dans un liquide, etc). Lorsque la vitesse de nucléation est rapide, tous les sites actifs de la surface sont remplis dès les premiers stades de dépôt, et les grains métalliques obtenus seront plus fines : on parle alors de nucléation instantanée (Figure II.4). C'est le cas de dépôt des métaux suivants sur un substrat de Si : Pb/Si(111) [54,55], Co/Si(100) [56,57] et Ag/Si(111) [58].

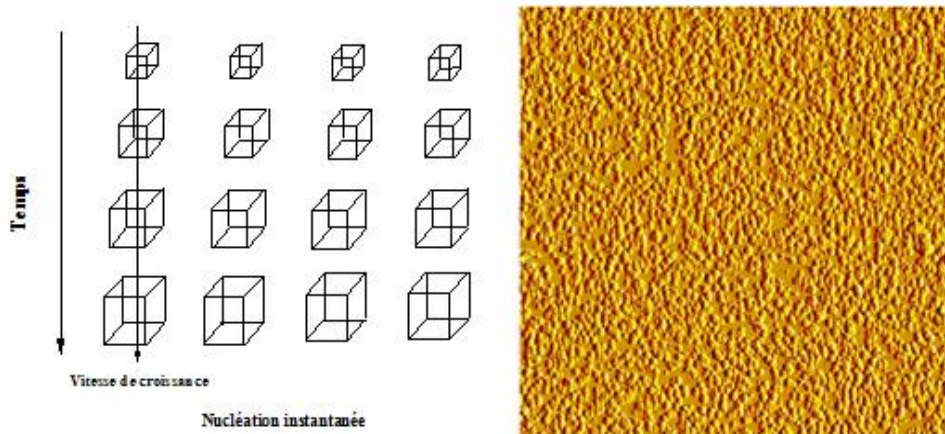


Figure II. 4 : Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation instantanée [51]

Lorsque la vitesse de nucléation est lente, les germes se développent sur les sites de la surface en fonction du temps, et les grains métalliques obtenus seront de forme aléatoire. Dans ce cas la nucléation est dite progressive (Figure II.5). Exemples : Co/Si(111) [56], Co/Si (100) [59], Au/Si (111) [60] et Cu/Si (111) [61,62].

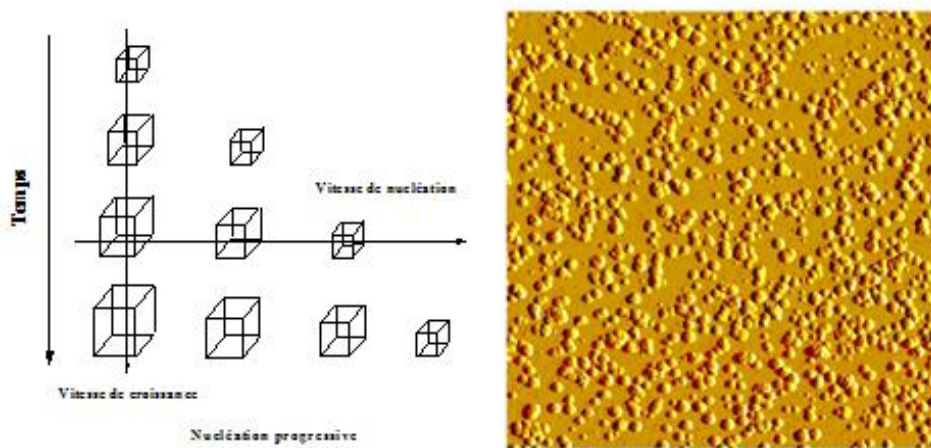


Figure II. 5: Mécanisme et image topographique (AFM) d'une nucléation progressive [51]

II. 4 Modèles classiques de croissance

On parle d'homo-épitaxie lorsque le matériau déposé et le matériau support sont identiques et d'hétéro-épitaxie dans le cas contraire. Pour que la structure du substrat soit conservée, les deux matériaux doivent avoir un paramètre de maille proche l'un de l'autre. De plus, les propriétés physico-chimiques (coefficient de dilatation thermique, composition chimique, ...) des matériaux peuvent être différentes et influencer les propriétés structurales. Quand le film et le substrat présentent un désaccord de maille non nul, les deux mailles peuvent s'adapter pour accorder leurs paramètres cristallographiques dans le plan de croissance : c'est une croissance pseudo-morphique (Fig. II. 6).

La croissance pseudomorphique est en général le mécanisme qui prévaut au début de la croissance d'une couche contrainte. Ce phénomène a lieu entre des matériaux différents mais cristallisant dans la même structure cristallographique. Près de l'interface, les premières couches du film s'adaptent à la maille du substrat.

Lorsque l'épaisseur de la couche contrainte augmente, l'énergie élastique accumulée dans le système augmente. La relaxation de cette énergie conduit à différents modes de croissance que nous allons décrire par la suite.

II. 4. 1 Energie de surface

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables (Fig. II. 7) : le mode de croissance bi-dimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe, le mode de croissance tri-dimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A, mode appelé Volmer- Weber, et un mode mixte qui commence par une

croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov.

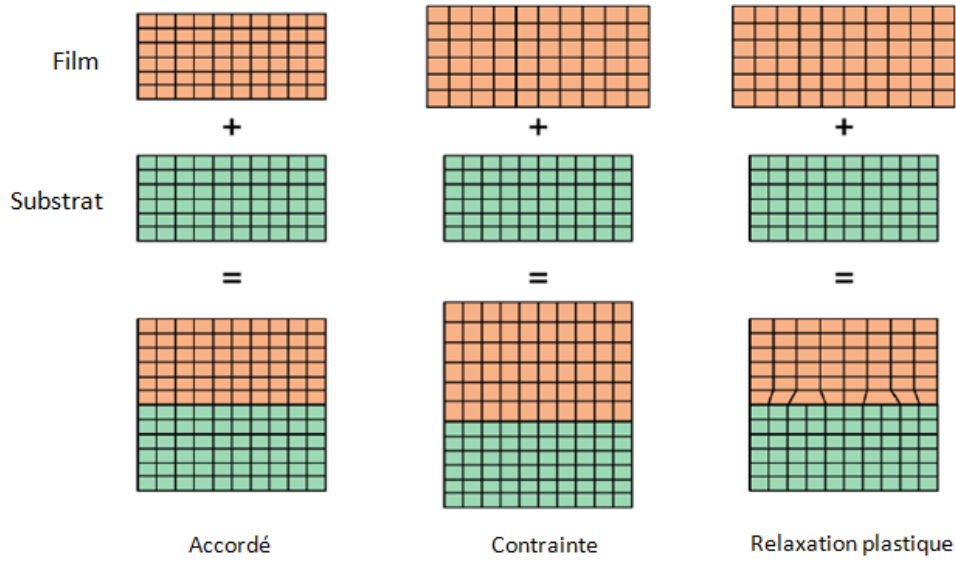


Figure II. 6 : Structure d'hétéroépitaxie accordée en paramètre de maille, contrainte, et relaxé plastiquement

Ces modes de croissances dépendent du bilan d'énergie de surface du système substrat-couche, noté

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{substrat}} + \gamma_{\text{interface}} \quad (\text{II.3})$$

Ainsi que le désaccord paramétrique entre la couche déposée et le substrat. Ce désaccord est déterminé comme suit :

$$\Delta a = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (\text{II.4})$$

II. 4. 2 Les différents modes de croissance

La croissance des films minces se fait selon trois mécanismes [63-65].

II. 4. 2. 1 Croissance 3D par la formation d'îlots (Volmer–Weber)

Lorsque $\Delta\gamma > 0$, le système matériau-substrat est prédisposé à former directement des îlots. La surface est d'entrée cohérente et 3D ; c'est le mode de croissance Volmer-Weber (Fig. II. 7. a). Cette croissance aura lieu lorsque les atomes ou les molécules qui arrivent sur la surface du substrat ont plus tendance à se lier entre eux qu'avec le substrat. Un cas typique de cette croissance est celle des films métalliques sur des substrats isolants.

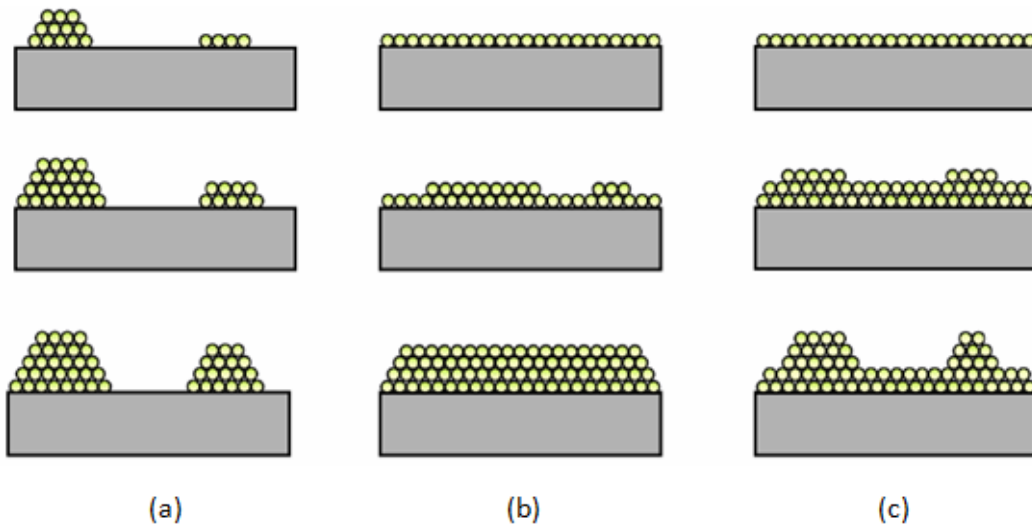


Figure II. 7: Les trois modes de croissance : (a) Mode Volmer-Weber (3D) ; (b) Mode Frank Van der Merwe (2D) et (c) Mode Stranski-Krastanov (2D-3D)

II.4. 2. 2 Croissance 2D couche par couche (Frank-Van der Merwe)

Lorsque $\Delta\gamma < 0$ la couche déposée va intégralement recouvrir le substrat afin d'abaisser l'énergie de surface de l'ensemble. On parle alors de couche de mouillage. Si le désaccord paramétrique de maille entre la couche et le substrat n'excède pas typiquement 10%, le tout premier stade de l'épitaxie donne lieu à une croissance 2D-cohérente, dite aussi Frank-van der Merwe (Fig. II. 7. b). Au fur et à mesure que l'épaisseur de la couche élaborée va augmenter, l'énergie élastique accumulée dans celle-ci va augmenter. Deux types de relaxation existent en fonction de la différence des paramètres de maille.

Lorsque le désaccord de maille est relativement faible (au maximum de l'ordre de 1 %), la croissance 2D-cohérente se poursuit jusqu'à relativement une grande épaisseur au-delà de laquelle se forment à l'interface des défauts linéaires, dislocations de désaccord ou de misfit en anglais, qui permettent d'accommoder plastiquement une partie de la contrainte élastique accumulée. C'est le cas par exemple du Ge répliquant l'orientation (001) d'un substrat de GaAs puisque $\Delta a/a$ est seulement de $-0,8\%$, ou encore des alliages où le désaccord paramétrique e de paramètre de maille est 1.2% .

II. 4. 2. 3 Croissance 2D puis 3D (Stranski–Krastanov)

Dans ce mode de croissance le bilan d'énergie $\Delta\gamma < 0$ et le désaccord paramétrique est différent de zéro ($\Delta a \neq 0$). La croissance est d'abord bidimensionnelle pour former la ou les premières couches. Cependant, comme l'énergie d'interaction adatome-substrat diminue

progressivement, la croissance tend à devenir tridimensionnelle avec la formation d'îlots (Figure II.7.c).

La croissance SK peut donc se diviser en trois étapes.

1-Croissance pseudomorphique de la couche de mouillage : Après formation de la couche de mouillage pseudomorphique (Figure II.8.a), la contrainte accumulée est relaxée par les faces libres d'îlots cohérents qui se forment en surface.

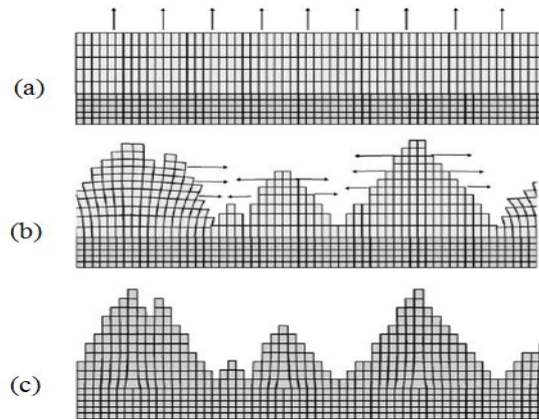


Figure II. 8: Illustration des différentes étapes lors de la croissance SK dans le cas où le paramètre de maille du film épitaxie est légèrement supérieur à celui du substrat. (a) Croissance pseudomorphique de la couche de mouillage. (b) Formation d'îlots 3D contraints et cohérents avec le substrat, (c) Introduction de dislocation de misfit sous les îlots 3D

2-Formation d'îlots 3D contraints et cohérents avec le substrat : Comme on peut le voir sur le schéma de la Figure II.9.b, au niveau de ces faces libres, le matériau épitaxie tend à reprendre son propre paramètre de maille et la contrainte élastique est ainsi diminuée. La relaxation de l'énergie élastique ainsi induite sera d'autant plus efficace que l'îlot sera haut. Mais cela va de pair avec une augmentation de sa surface libre et par conséquent de l'énergie de surface. C'est donc cette compétition entre la relaxation de l'énergie élastique et l'augmentation de l'énergie de surface qui conditionne la croissance SK.

3-Introduction de dislocation de misfit sous les îlots 3D : C'est cette compétition entre la relaxation de l'énergie élastique et l'augmentation de l'énergie de surface qui conditionne la croissance SK. D'autre part, si la croissance du matériau contraint se poursuit, les îlots atteignent une taille au-delà de laquelle la relaxation des dislocations apparaissent en leur sein, l'énergie élastique accumulée devient supérieure à l'énergie de formation des dislocations. Le matériau épitaxie adopte le paramètre de maille du matériau libre (Figure II.9.c); c'est la relaxation plastique.

II. 5 Conclusion

Ce chapitre est un aperçu sur les différentes techniques de dépôt et de croissance des couches déposées. Il décrit l'aspect probable de la morphologie de la surface en fonction de la technique utilisée.

Chapitre III
Techniques d'électrodéposition et de
caractérisation

III. 1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons le protocole expérimental suivi afin d'élaborer nos échantillons et les caractériser.

L'électrodéposition est une méthode qui consiste à imposer soit un courant électrique, ce qui définit une chronoampérométrie, ou imposer un potentiel constant et donc une chronopotentiométrie, entre deux ou trois électrodes plongées dans une solution contenant un sel métallique du métal à déposer. Suivant les conditions électrolytiques (bain d'électrolyse, pH, conductivité, température, additifs...) et les conditions électrochimiques (potentiel imposé, densité de courant, régime continu, régime pulsé, ...), il est possible d'obtenir une surface nanostructurée avec des grains de tailles nanométriques [16-19]. Deux approches essentielles ont été proposées dans la littérature avec leurs avantages et inconvénients:

L'une, ancienne, est basée essentiellement sur la réaction spontanée d'oxydoréduction pour réaliser un dépôt métallique sur des substrats métalliques ou isolants. Cependant, les processus de ces dépôts sont difficilement contrôlables in situ à cause de la variété des sels et additifs présents dans l'électrolyte [66]

La seconde approche utilise un courant électrique pour réduire les ions métalliques présents dans l'électrolyte. Cette approche offre la possibilité de contrôler la quantité du dépôt métallique obtenue. Son application a concerné aussi bien les substrats isolants que conducteurs [67].

III. 2 Principe de l'électrodéposition

Le montage de l'électrodéposition (Fig. III. 1) est constitué d'une cellule d'électrolyse alimentée par une source de potentiel. Dans la cellule, la solution électrolytique comporte des anions et des cations en solution.

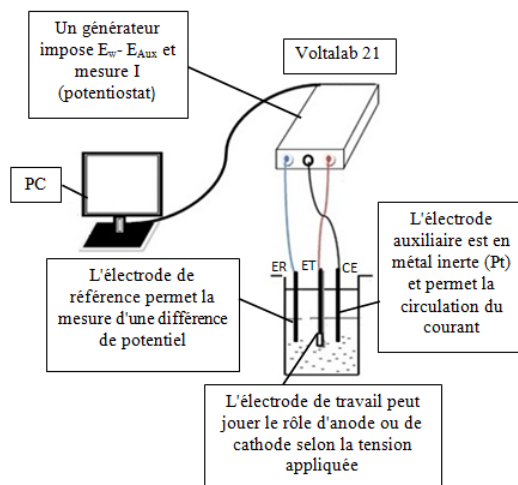


Figure III. 1 : Montage de l'électrodéposition

Lorsque un potentiel est imposé aux bornes de cette cellule d'électrolyse, pour un sel métallique M donné, une formation de cations M^{n+} est obtenue avec un schéma général réactionnel et migratoire donné par :

A l'anode :



A la cathode :



La source de potentiel est un dispositif potentiostat /galvanostat de type Voltalab-21 réglée en potentiel, associé à une interface PC. Le potentiostat fournit des potentiels compris entre 0.5 et 3 V pour un courant constant.

III. 2. 1 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée d'une cellule en verre PYREX d'une capacité de 200 ml contenant un électrolyte dans lequel sont plongées trois électrodes; une électrode de travail en argent, une électrode auxiliaire en platine et une électrode de référence au calomel saturé.

* L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS : Hg /Hg₂Cl₂ /KCL). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène à température ambiante est égal à 0.244 V_{ENH}.

* L'électrode auxiliaire appelée aussi contre électrode est une plaque de platine (Pt) pure à 99,99 % et d'une surface de 1 cm².

* L'électrode de travail (ET) est un fil d'argent de 2 cm de longueur.

III. 2. 2 Protocole utilisé

Afin de réaliser le dépôt du chlorure d'argent sur les fils d'argent, les étapes schématisées sur la figure III. 2 ont été suivies :

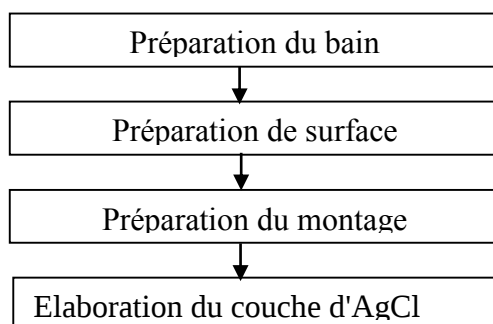


Figure III. 2 : Description du protocole

III. 2. 3 Préparation des substrats

Avant le dépôt, tous les fils d'Ag ont été rincés dans l'acétone, puis dans l'eau distillée, ensuite dans l'HCl, puis à nouveau dans l'eau distillée. Le rinçage est utilisé pour éliminer les résidus organiques et inorganiques sur la surface des fils. La conversion électrochimique de l'Ag à l'AgCl a été réalisée sur une partie prédéfinie du fil d'argent (2 cm).

III. 2. 4 Bain d'électrodéposition

Nous avons utilisé un bain électrolytique d'NaCl avec une concentration de 1 mol.l⁻¹. Nous avons fixé la distance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à 4 cm. La cellule et les électrodes sont reliées directement au Voltalab-21 (Figure III. 3). Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un potentiostat/galvanostat (Voltalab 21) piloté par un ordinateur qui enregistre les données. Les courbes ont été tracées par chronoampérométrie.



Figure III. 3 : Dispositif expérimental

III. 3 Méthode expérimentale

III. 3. 1 Méthode d'élaboration

La chronoampérométrie est une technique de mesure électrochimique qui consiste, à suivre l'évolution de la densité de courant en fonction du temps, lorsqu'on impose un potentiel à l'électrode de travail. Une analyse des courbes $I = f(t)$ à différents potentiels permet d'avoir une connaissance du potentiel le plus approprié pour le dépôt à réaliser échantillon. 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. Elle permet, en s'appuyant sur des modèles théoriques de mettre en évidence et quantitativement les phénomènes transitoires de

nucléation, puis de croissance cristalline [68]. Dans le cas de systèmes rapides contrôlés par la diffusion et en absence de complication cinétique, l'expression de la densité de courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell [69].

$$I = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 3})$$

Dans cette équation, I est la densité du courant en mA/cm^2 , n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction, F est la constante de Faraday en C/mol , D est le coefficient de diffusion de l'espèce réduite en cm^2/s , t représente le temps de dépôt en secondes et C la concentration en mol.l^{-1} des espèces électroactives.

La chronoampérométrie commence à un potentiel E_i où aucune réaction ne peut se produire (figures III. 4. a et b). Cette méthode se distingue par l'imposition immédiate d'un échelon de potentiel à une valeur E_j suffisamment supérieure à la valeur E° du couple étudié, pour que l'oxydation du réducteur soit considérée comme immédiate et que sa concentration à l'électrode tende vers zéro. E_j est la région de « transfert de matière limite » où le courant sera limité par la diffusion des espèces à la surface de l'électrode.

La réaction met en jeu un courant fort car l'oxydation de l'espèce réduite crée un gradient de concentration. Ce composé n'étant pas stable à la surface de l'électrode au potentiel E_j , il est éliminé par oxydation. Le flux d'espèces réduites, et donc le courant induit, est proportionnel au gradient de concentration à la surface de l'électrode.

Lors de l'application du potentiel E_j , la consommation continue de l'espèce réduite provoque un élargissement de la zone où il y a appauvrissement. Il en résulte une diminution de la pente de profil de concentration à la surface de l'électrode en fonction du temps et par conséquent une diminution du courant.

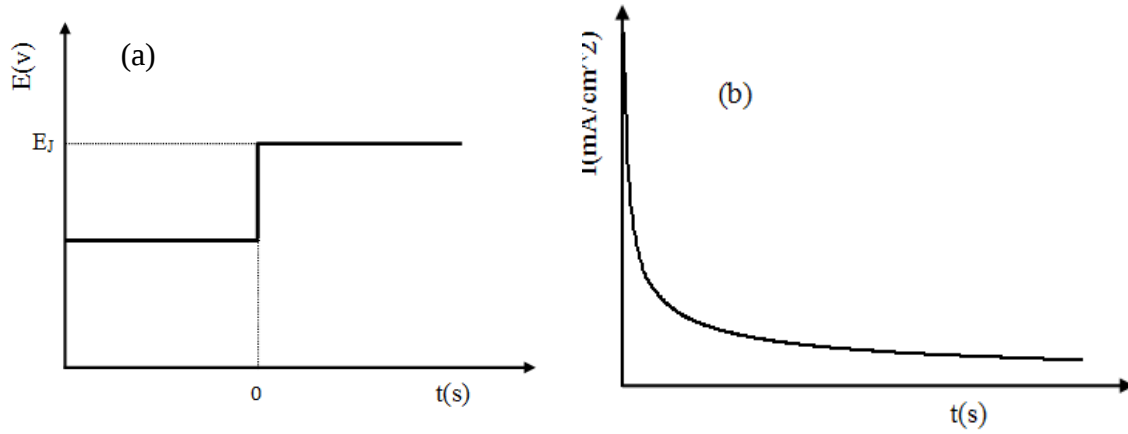


Figure III. 4 : Saut de potentiel (a) et densité de courant induit (b) par chronoampérométrie

III. 3. 2 Détermination du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion est donné par la pente de la courbe i par rapport à $t^{-1/2}$, en se basant sur l'équation de Cottrell qui peut être exprimée par

$$I = \frac{nFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} (t)^{-1/2} \quad (\text{III. 4})$$

Le coefficient de diffusion aura donc pour expression :

$$D = \frac{A^2\pi}{(nFc)^2} \quad (\text{III. 5})$$

A est la pente de diffusion qui est déterminée graphiquement à partir de la courbe de la figure III. 5.

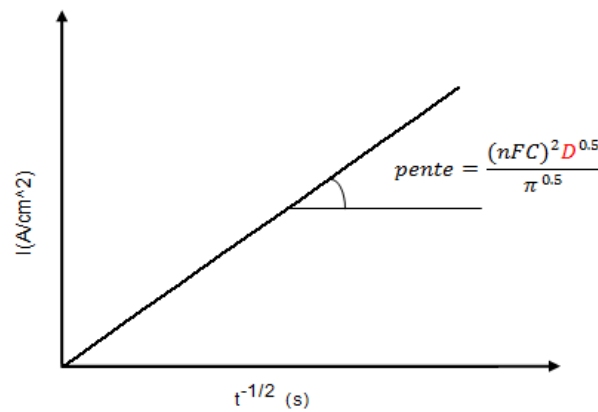


Figure III. 5 : Allure d'un courant de chronoampérométrie en zone de limitation diffusionnelle pour $I = f(t^{-1/2})$

III. 3. 3 Mesure de l'épaisseur

Soit un dépôt électrochimique effectué à un potentiel permettant la réduction du métal souhaité. Si aucune autre contribution ne génère un courant à ce potentiel, l'analyse de la réponse $I = f(t)$ enregistrée au cours d'un dépôt permet de calculer par intégration la quantité de charges q qui traverse la cellule et d'en déduire la masse et l'épaisseur du dépôt (III. 6).

$$q = \int_0^t I dt \quad (\text{III. 6})$$

Considérons la réaction de réduction suivante :



D'après la loi de Faraday, la quantité de charges s'exprime par

$$q = nNF \quad (\text{III. 8})$$

n est le nombre d'électrons échangés pour la réaction considérée; N est le nombre de moles réduites au cours de la réaction et F est la constante de Faraday.

Le paramètre N peut également s'écrire de la manière suivante :

$$N = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho S e}{M} \quad (\text{III. 9})$$

Où m est la masse déposée en g; M est la masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ est la masse volumique en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; V est le volume déposé en cm^3 ; S est la surface du substrat en cm^2 et e est l'épaisseur du dépôt en cm.

Des équations (III. 8) et (III. 9) on obtient :

$$q = \frac{n \rho S e F}{M} \quad (\text{III. 10})$$

De cette dernière on déduit ainsi l'expression de l'épaisseur

$$e = \frac{qM}{n \rho S F} \quad (\text{III. 11})$$

Il est à noter que ces équations sont valables en supposant un rendement faradique de 100 % pour la réaction (III. 7). Il s'agit donc d'épaisseur et de masse théoriques.

Dans le cas simple d'une électrolyse à courant constant:

$$q = i * t \quad \text{avec } i = I * S \quad (\text{III. 12})$$

Donc l'équation (III. 11) devient :

$$e = \frac{I * t * M}{\rho * F * n} \quad (\text{III. 13})$$

Comme :
$$\frac{M}{\rho \cdot F \cdot n} = 27 \cdot 10^{-8} (mA^{-1} \cdot s^{-1} \cdot cm^3) \quad (III. 14)$$

Alors l'équation III. 13 peut s'écrire :

$$e = I \cdot t \cdot 27 \cdot 10^{-8} \quad (III. 15)$$

III. 4 Caractérisations physico-chimiques

Une fois un matériau synthétisé, le dépôt est analysé par diverses méthodes afin d'extraire des informations quantitatives ou qualitatives. La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie et l'aspect de surface du film après les étapes de déposition. L'analyse EDS ('Energy Dispersive Spectroscopy') permet d'évaluer la proportion des divers éléments. Les propriétés structurales (identification des phases, taille des cristallites) sont étudiées par diffraction des rayons X (DRX).

III. 4. 1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée au niveau du laboratoire de science et génie des matériaux à l'université Haouari Boumedien (USTHB). A une échelle de l'ordre du micromètre, le MEB avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS) contribue à la caractérisation morphologique et à l'analyse chimique des dépôts de couches d'AgCl.

III. 4. 1. 1 Principe

Le principe d'un microscope électronique à balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau électronique incident.

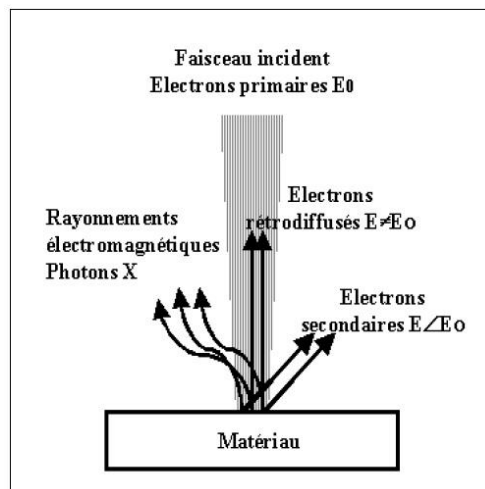


Figure III. 6: Interactions électrons-matière

L'interaction entre le faisceau incident accéléré sous une tension variant entre 200 à 300 kV et le matériau étudié provoque un certain nombre de phénomènes dont la formation d'électrons secondaires et rétrodiffusés et l'émission de photons X (figure III. 6). Elle permet de représenter le relief du matériau. Le volume maximum d'interaction est d'environ $1 \mu\text{m}^3$

III. 4. 1. 2 Description de l'appareillage

Le microscope électronique à balayage utilisé est un LEO 430VP (Fig. III . 7). Ce microscope comporte :

- * une chambre de dimensions 300 mm de profondeur, 265 mm de largeur et 190 mm de hauteur équipée d'un " porte échantillon " en platine à 5 degrés de liberté (X = 100 mm, Y = 120 mm, Z = 35 mm, rotation de 360° et inclinaison 0 à 90°),
- * un canon d'électrons et un accélérateur d'électrons (200 V à 30 kV) maintenus sous un vide secondaire de l'ordre de 4.10^{-3} Pa, quelque soit le mode utilisé (pression variable VP ou pression constante CP),
- * un détecteur d'électrons secondaires réglable en continu de -280 V à +400 V permettant l'étude de la topographie du matériau à haute résolution,
- * un détecteur d'électrons rétrodiffusés,
- * un détecteur pour la microanalyse par spectroscopie (EDS) ISIS 300.
- * un dispositif de visualisation in situ équipé de deux moniteurs.

Le microscope utilise un programme (Léo V3.01) pour la visualisation des échantillon .



Figure III. 7: Microscope Electronique à Balayage

III. 4. 2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée au niveau du laboratoire de science et génie des matériaux (USTHB); l'appareil utilisé pour notre étude est de type Bruker Advance AXS. Un faisceau de rayons X provenant de la raie K_{α} du Cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154 \text{ nm}$ a été considéré. L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique (analyse en $\theta/2\theta$) qui permet de détecter les plans parallèles de la surface de l'échantillon. c'est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ainsi, son utilisation pour des géométries différentes constitue un outil important pour la caractérisation structurale des couches minces [71, 76].

Cette méthode est universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Elle ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels.

III. 4. 2. 1 Principe de la diffraction des RX par les cristaux

Le principe de cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur l'échantillon et enregistrer l'intensité du faisceau des rayons réfléchis par les plans réticulaires des premiers plans de l'échantillon. Les rayons réfléchis, sont en phase ce qui produit un pic sur la diffractométrie enregistré (Fig. III. 8).

III. 4. 2. 2 Condition de BRAGG

Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau polycristallin. Ce faisceau se réfléchit sous le même angle θ sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} (Fig. III. 8).

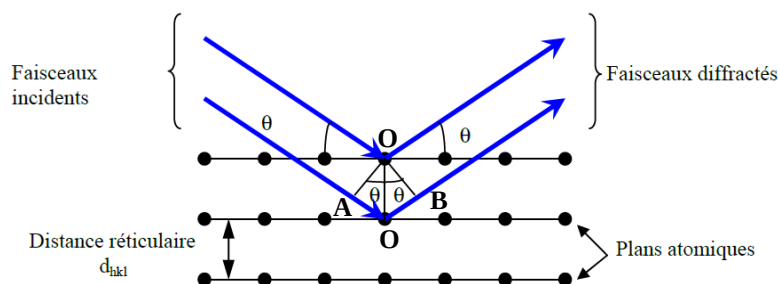


Figure III. 8: Illustration de la Loi de Bragg

La loi de Bragg est exprimée par l'équation (III. 16]

$$\Delta = AO' + O'B = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III. 16})$$

Où : θ est l'angle de diffraction et d_{hkl} la distance inter-réticulaire entre les plans de la famille $\{hkl\}$.

Sous ces conditions, la Loi de Bragg est vérifiée lorsque

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III. 17})$$

III. 4. 2. 3 Méthode des poudres

a. Définition d'une poudre

La poudre se définit de façon plus précise en cristallographie comme un échantillon polycristallin qui par définition est formé d'un grand nombre de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chaque cristallite est une entité monocristalline. La préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate pour l'obtention des meilleurs résultats possibles. Il faut prendre en compte trois paramètres [67- 72]:

- **La statistique de comptage** : elle est liée à la quantité de matière diffractant, c'est-à dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre et faire tourner le porte-échantillon.
- **L'orientation des grains** : une distribution non aléatoire des orientations des grains donne lieu à des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction (Figure III. 9).

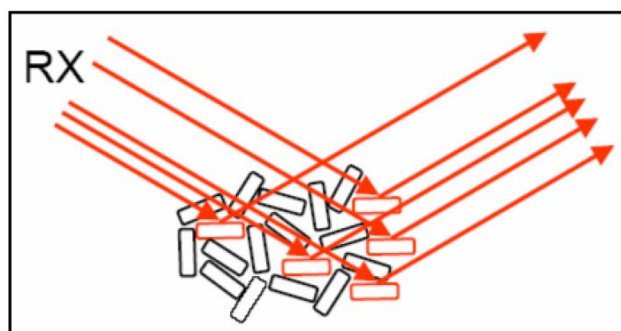


Figure III. 9: Orientation préférentiel des grains

- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille. Pour un échantillon moyennement absorbant, on travaille en général avec des grains de taille inférieure ou égale à 10 μm .

b) Principe de la méthode des poudres

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. L'échantillon est soit une poudre homogène isotrope ou bien un solide composé de minuscules cristaux soudés entre eux ; on parle de fait de méthode des poudres. La source de rayons X est un tube sous vide, muni d'un dispositif permettant de ne sélectionner qu'une seule longueur d'onde (filtre, monochromateur). Les rayons X utilisés sont donc monochromatiques [72].

c) Diagramme des poudres

Pour analyser une structure cristalline par la méthode de diffraction X sur poudre, la première étape est l'enregistrement du diagramme de diffraction [73]. Une fois l'enregistrement effectué, nous obtenons comme données brutes un diagramme en deux dimensions donnant le nombre de coups de photons X reçus par le détecteur en fonction de sa position sur le cercle de diffraction (Fig. III. 10).

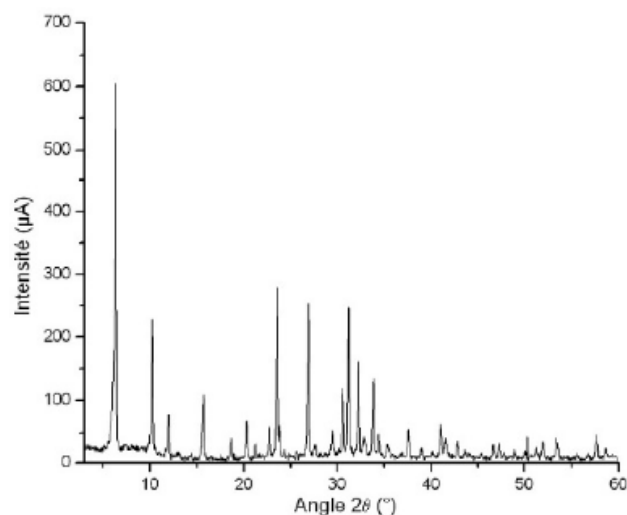


Figure III. 10 : Diagramme des poudres $I = f(2\theta)$

d) Application de la méthode des poudres

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode d'analyse de phases non destructive. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie [74].

Grâce à l'avancée technologique moderne, qui a introduit la diffractométrie, la diffraction permet la détermination des structures nouvellement élaborées, et d'identifier en quelques minutes les phases cristallisées présentes dans tout matériau par comparaison automatisée avec un fichier de références réactualisé annuellement et comportant actuellement les données de plus de 69500 composés. Elle permet également d'étudier les conditions de formation de phases, leur évolution en fonction de la température ou de l'atmosphère, donc de connaître le comportement d'un matériau dans les conditions d'utilisation telles que la température, le balayage gazeux, etc. D'autres applications de la diffraction des RX ont été aussi développées. On citera :

- La détermination des macros contraintes et micro contraintes résiduelles.
- La détermination du degré de texture ou d'orientation préférentielle.
- L'analyse des dépôts en films minces, jusqu'à quelques centaines d'angströms (diffraction en incidence rasante).
- L'analyse des couches minces par réflectométrie.

III. 4. 2. 4 Simulation globale d'un diffractogramme

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension $I = f(2\theta)$ de l'espace réciproque tridimensionnel. On perd donc des renseignements par rapport à la diffraction sur monocristal [76]. Dans un diffractogramme de poudres, les raies de diffraction apparaissent au-dessus d'un fond continu. Elles sont caractérisées par 2 types de paramètres [75]:

- Les paramètres de positions des raies.
- Les paramètres d'intensités des raies.

III. 4. 2. 4. 1 Position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg (équation III. 17). De la connaissance des angles, les distances inter-réticulaires d_{hkl} sont déduites. Ce qui permet de déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichiers JCPDS par exemple) si le composé est déjà connu et répertorié [76].

III. 4. 2. 4. 2 Intensités intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est à dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de diffusions atomiques (isotropes ou anisotropes). En effet, l'intensité intégrée I_{hkl} d'une raie de diffraction hkl est proportionnelle au carré du module du facteur de structure F_{hkl} défini comme suit:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{maille} f_j N_j e^{(2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j))} * e^{(-\beta_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2})} \quad (\text{III. 18})$$

Où

(x_j, y_j, z_j) les coordonnées de l'atome j dans la maille.

N_j : est le taux d'occupation de l'atome j sur le site ($0 \leq N_j \leq 1$).

f_j : est le facteur de diffusion atomique (ce facteur varie en fonction de l'angle de Bragg et de la longueur d'onde).

Nous avons utilisé l'expression du facteur de diffusion atomique suivante :

$$f\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin(\theta)^2}{\lambda^2}\right) + c \quad (\text{III. 19})$$

a_i , b_i et c sont des paramètres donnés par la Table Internationale de Cristallographie Volume C [77].

L'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$I_{hkl} = S * |F_{hkl}|^2 * LP(\theta) * D(\theta) * A * m_{hkl} \quad (\text{III. 20})$$

Où :

S : est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

A : facteur d'absorption.

m_{hkl} : Facteur de multiplicité d'une réflexion (hkl).

$D(\theta)$: facteur de température.

$LP(\theta)$: facteur de Lorentz – Polarisation

* Facteur de multiplicité

Le facteur de multiplicité définit le nombre de plans ayant la même distance interréticulaire dans la même famille. Les réflexions de ces plans se superposent pour donner un seul pic de diffraction pour le même angle θ ce qui fait augmenter l'intensité du pic. Le tableau III.1 donne les valeurs du facteur de multiplicité pour les différents systèmes cristallins.

Cubique	hkl: 48	hhl: 24	okl: 24	okk: 12	hhh: 8	ool: 6	
Hexagonal	hkl: 24	hhl: 12	okl: 12	hko: 12	hho: 6	oko: 6	ool: 2
Quadratique	hkl: 16	hhl: 8	okl: 8	hko: 8	hho: 4	oko: 4	ool: 2
Orthorhombique	hkl: 8	okl: 4	hol: 4	hko: 4	hoo: 2	oko: 2	ool: 2
Rhomboédrique	hkl: 24	hhl: 12	okl: 12	hko: 12	hho: 6	oko: 6	ool: 2
Monoclinique	hkl: 4	hol: 2	oko: 2				
Triclinique	hkl: 2						

Tableau III. 1 : Facteur de multiplicité m_{hkl} pour les différents systèmes cristallins

*** Facteur de polarisation**

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné par :

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\theta^2) \quad (\text{III. 21})$$

*** Facteur de Lorentz**

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, l'augmentation de cette vitesse diminuera l'intensité diffractée d'un facteur L .

$$L = \frac{1}{\sin \theta^2 \cos \theta} \quad (\text{III. 22})$$

*** Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie**

Les deux effets précédents sont exprimés par un terme unique appelé facteur de Lorentz polarisation LP. Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante :

$$LP = \frac{1 + \cos 2\theta^2}{\sin \theta^2 \cos \theta} \quad (\text{III. 23})$$

*** Facteur de température :**

Ce facteur est donné par la relation suivante :

$$D = \exp\left(-B_j \frac{\sin \theta^2}{\lambda^2}\right) \quad (\text{III. 24})$$

avec:

$$B_j = 8\pi^2 \sigma^2 \quad (\text{III. 25})$$

B_j : coefficient de Debye-Waller d'agitation thermique isotrope de l'atome j

σ : Écart quadratique moyen de la vibration atomique.

III. 4. 3 Structure cristalline du chlorure d'argent

L'argent cristallise selon la structure cubique toutes faces centrées, le paramètre de maille a est égal à 4,086 Å. Le composé est un assemblage d'ions Ag^+ et Cl^- de maille cubique. Le chlorure d'argent est un cristal dont le paramètre de maille de l'ordre de 5.549 Å.

Le composé AgCl cristallise dans la structure cubique face centrée CFC. Les positions des ions Cl^- et Ag^+ dans la maille sont:

Cl^- : (0,0,0); (1/2,1/2,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,0)

Ag^+ : (1/2,0,0); (0,1/2,0); (0,0,1/2); (1/2,1/2,1/2)

L'ion Cl^- hydraté est transporté du cœur de la solution vers l'anode à travers la couche de diffusion. lorsque celui-ci se rapproche de la surface de l'anode il se formera des adions (adatoms) avec transfert de charge. Ensuite, une nucléation se produit à la surface de l'anode par diffusion et assemblage des adions suivie d'une croissance selon un mode bidimensionnel ou tridimensionnel qui dépend des paramètres chimiques et électrochimiques choisis.

III. 5 Conclusion

Les électrodes Ag/AgCl sont élaborées par la technique d'électrodéposition dans un bain de chlorure de sodium à température ambiante et régime stationnaire (sans agitation). Le dispositif expérimental se compose d'un montage à trois électrodes. Les mesures ont été réalisées par chronoampérométrie. Les échantillons sont ensuite caractérisés par différentes techniques d'analyse (MEB, DRX).

L'utilisation de l'électrochimie pour la synthèse de films minces présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques d'élaboration :

- * L'utilisation d'équipements relativement simples.
- * Un faible coût permettant des applications à l'échelle industrielle.
- * Une adaptabilité à la taille souhaitée, allant du micromètre à plusieurs m^2 de surface.
- * Un contrôle facile des différents paramètres comme l'épaisseur et la stœchiométrie des films grâce aux nombreuses variables chimiques (électrolyte) et électrochimiques (potentiel ou densité de courant appliqués).
- * Une reproductibilité optimale.

Chapitre IV
Résultats Et Discussion

IV. 1 Introduction

La technique de dépôt par chronoampérométrie détaillée dans le chapitre précédent est utilisée dans le présent travail. Les échantillons sont élaborés par électrodéposition. Ces échantillons sont soumis à différents essais, lesquels sont détaillés dans ce chapitre. Un accent particulier est mis sur l'influence du potentiel utilisé versus la stabilité électrique du dépôt Ag/AgCl. L'influence du potentiel sur la morphologie ainsi que la réduction de la taille du substrat en argent sur la stabilité électrique de l'électrode sont, également, examinées.

Ce chapitre s'articule autour de trois parties:

- * Analyse et observations des courbes chronoampérométriques des dépôts obtenues.
- * Analyse structurale et morphologique de ces dépôts à l'aide des différentes techniques présentées au chapitre III.
- * Une proposition du mode de croissance le plus adapté à la morphologie obtenue.

IV. 2 Analyse des courbes chronoampérométriques

Il est connu que pour une géométrie choisie du substrat et pour un potentiel appliqué, la courbe chronoampérométrique prend l'aspect de la figure IV. 1. Sur cette courbe on distingue deux zones, la 1^{ère} zone correspond au temps de nucléation qui se termine par un début réel de la nucléation à l'instant t_0 . Cette zone définit ce qui est appelé régime de densité de courant quasi-stationnaire où la croissance de la couche prend forme. La courbe de la figure IV. 1 constitue une référence théorique indispensable pour analyser nos échantillons.

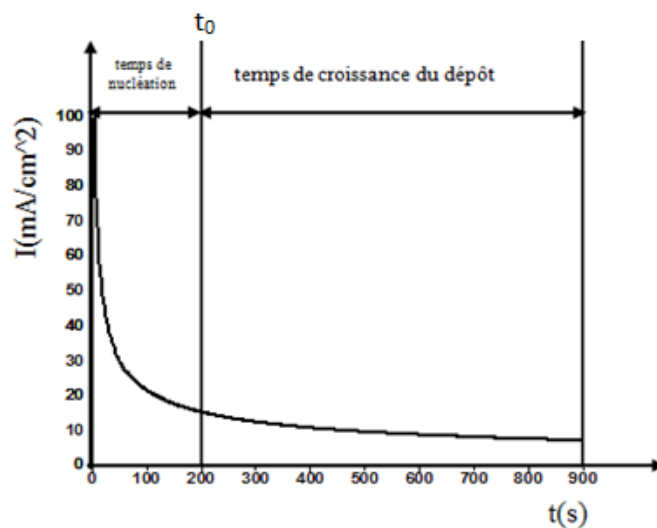


Figure IV. 1: Chronoampérogramme théorique d'un dépôt

IV. 2. 1 Cas du dépôt de couche d'AgCl sur des fils d'argent

La durée du dépôt étant de 15 minutes, le dépôt Ag/AgCl est soumis à un potentiel variable. Nous avons, alors, enregistré la densité de courant. Les courbes chronoampérométriques obtenues sont comparées à celles calculées à partir de l'équation de Cottrell. Les courbes indiquent que la croissance commence après une nucléation qui a duré 200 s pour les différents diamètres des fils considérés et pour des potentiels appliqués variant de 0.5 V à 3 V. Notons que pour un potentiel de 3 V, et à l'exception du fil de 250 μm de diamètre, le problème de la stabilité électrique se pose de façon accentuée (Fig. IV. 2. (d)).

En effet, pour 250 μm de diamètre, la stabilité électrique est obtenue au bout de 350 s. Ce qui peut signifier que le passage de la nucléation à la croissance n'est pas bien marqué ou encore que, dans ce cas, la nucléation dure plus longtemps que celle qui est prévue par la courbe théorique. Par ailleurs, et pour un potentiel de 3 V, l'instabilité électrique est frappante pour les différents diamètres. On peut remarquer qu'une stabilité électrique commence à s'établir au bout de 300 s pour le fil de 300 μm de diamètre (Fig. IV. 2. (d)).

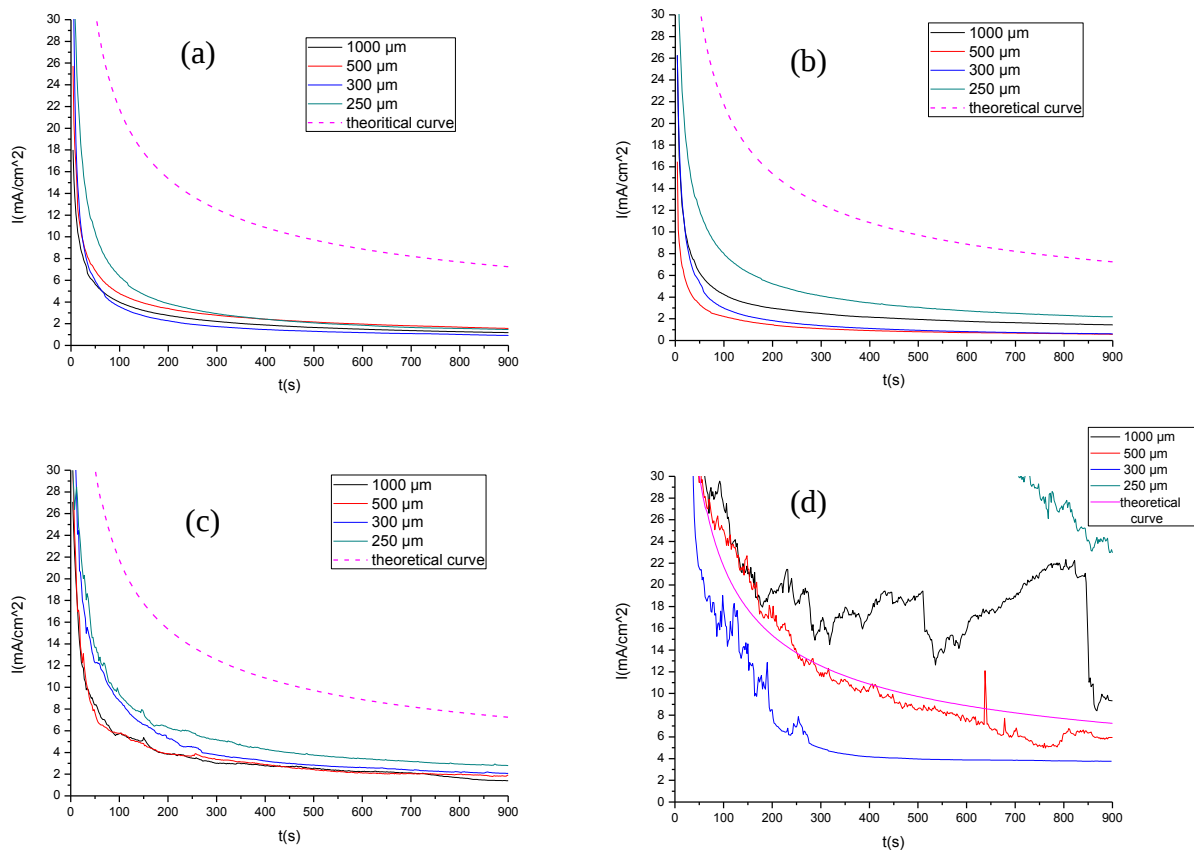


Figure IV. 2 : Densité de courant lors de l'électrodéposition pour différents potentiels (en V)
a) 0.5, b) 1, c) 2 et d) 3

Figure IV. 2 : Densité de courant lors de l'électrodéposition pour différents potentiels (en V)
a) 0.5, b) 1, c) 2 et d) 3

La stabilité électrique débute rapidement pour la structure globulaire que pour la structure en nano-feuillets. Au bout de 150 s la structure globulaire commence à présenter macroscopiquement une stabilité alors que le même phénomène n'est observé qu'au bout de 350 s pour la structure en nano-feuillets. Ceci peut s'expliquer par le fait que le temps de nucléation est plus long que celui nécessaire à la formation de la structure globulaire.

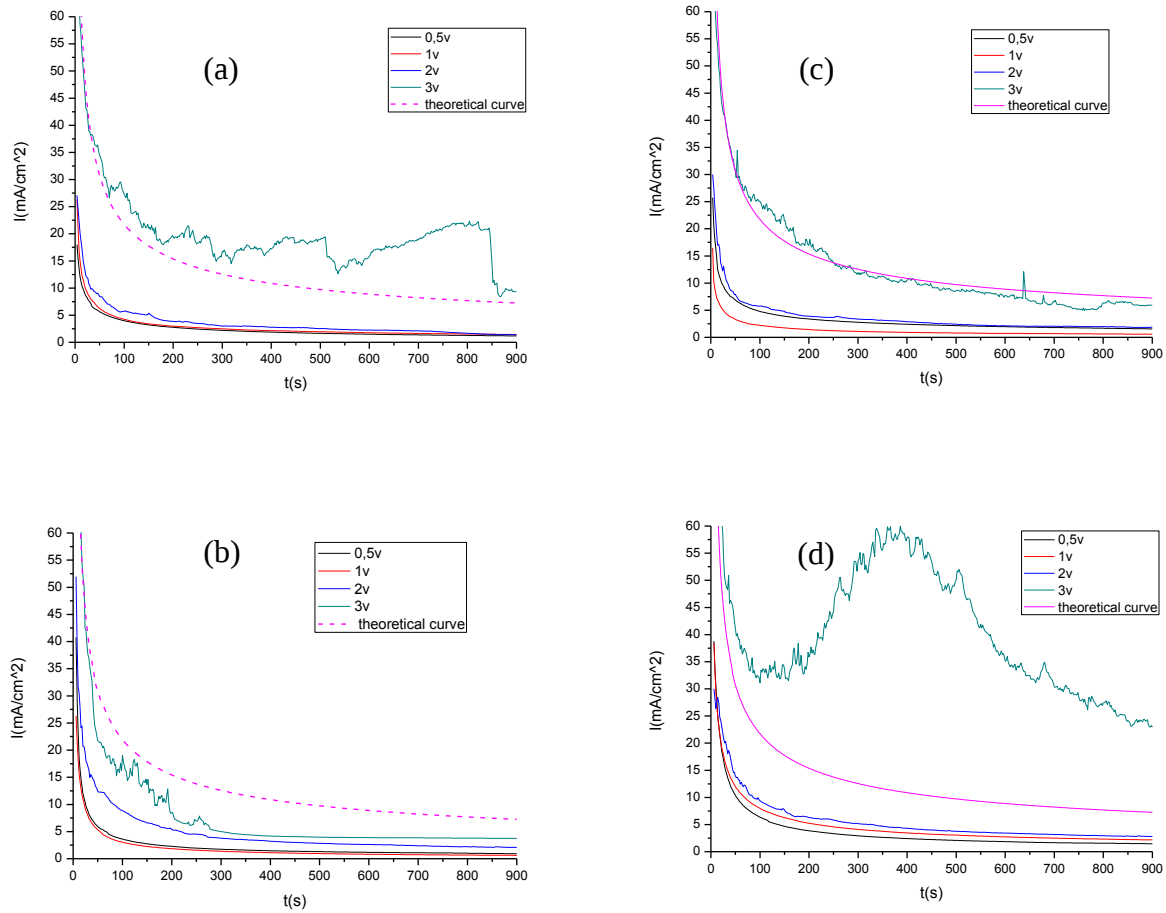


Figure IV. 3: Densité de courant lors de l'électrodéposition pour différents diamètres (en μm)
a) 1000, b) 500, c) 300 et d) 250

IV. 2. 2 Procédé analytique

IV. 2. 2. 1 Calcul du coefficient de diffusion

Afin de bien établir une analyse électrochimique, un calcul du coefficient de diffusion s'impose. Ce coefficient est classiquement donné par l'équation de Cottrell. La représentation graphique de la densité de courant I versus $t^{-\frac{1}{2}}$ permet de calculer la pente de la courbe définie comme étant le coefficient de diffusion.

Ainsi, peut écrire :

$$I = \frac{nFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} (t)^{-1/2} \quad (\text{IV. 1})$$

Le coefficient de diffusion aura donc pour expression :

$$D = \frac{A^2 \pi}{(nFC)^2} \quad (\text{IV. 2})$$

$A = (I * \sqrt{t})$ est une constante qui définit la pente de la courbe de diffusion.

La courbe chronoampérométrique illustrée sur la figure IV.4 (a) indique la variation de la densité de courant en fonction du temps. L'évolution de celle-ci sous un potentiel de 2 V, et pour un fil de chlorure d'argent de 250 μm de diamètre, présente des fluctuations qui apparaissent clairement sur la courbe de la figure IV. 4. (b). Ces fluctuations proviennent des résultats de calcul du coefficient D, lesquels sont regroupés dans le tableau IV. 1 et comparés à la valeur théorique de celui-ci. En effet, on peut noter que la valeur théorique du coefficient de diffusion dépasse largement la valeur empirique et cela pour les deux valeurs de potentiel appliqués et pour des diamètres des fils choisis égaux respectivement à 250 et 500 μm .

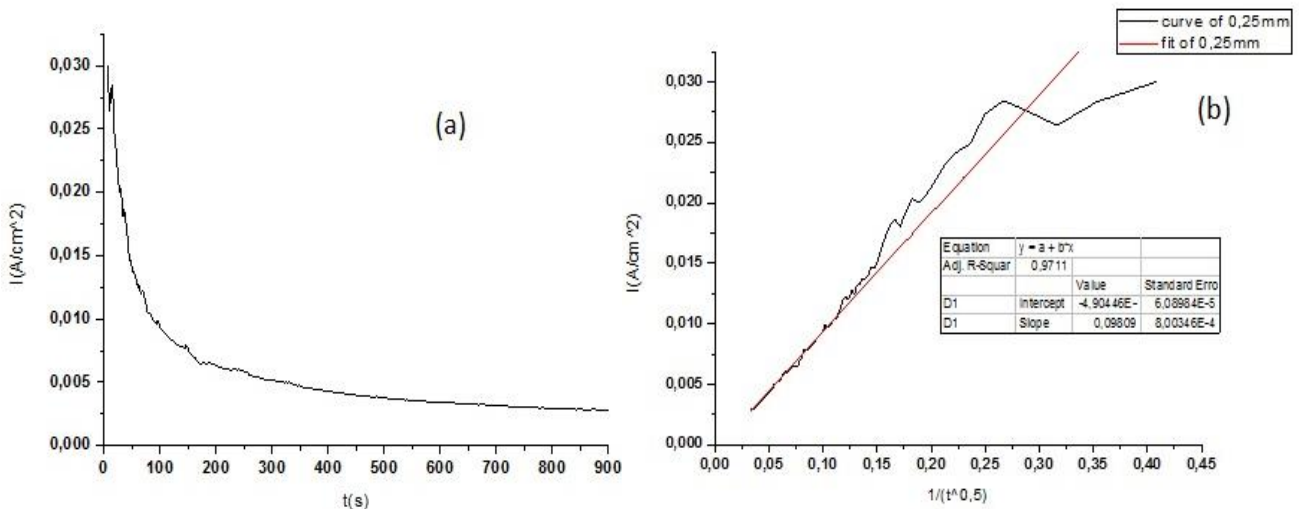


Figure IV. 4 : Courbes de Cottrell pour une croissance linéaire limitée par la diffusion lors de l'électrodéposition d'AgCl de potentiel 2 V/ECS, 250 μm , a) chronoampérogramme et b) linéarité du chronoampérogramme

Potentiel (V/ECS)	Diamètre (μm)	D_{Cl^-} ($\text{cm}^2.\text{S}^{-1}$)	D_{Cl^-} -théorique ($\text{cm}^2.\text{S}^{-1}$)
1V	500	$2,64 \cdot 10^{-8}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$
	250	$3,06 \cdot 10^{-6}$	
2V	500	$1,38 \cdot 10^{-7}$	
	250	$3,24 \cdot 10^{-6}$	

Tableau IV. 1 : Effet du potentiel et le diamètre sur le coefficient de diffusion

IV. 2. 2. 2 Mesure de l'épaisseur

La couche de chlorure d'argent déposée a une épaisseur (e) laquelle est calculée à partir de l'équation III. 15. Evidemment cette épaisseur augmente de façon linéaire dans le temps en fonction de la densité de courant (Figure IV. 5). Celle-ci informe globalement sur la cinétique du dépôt.

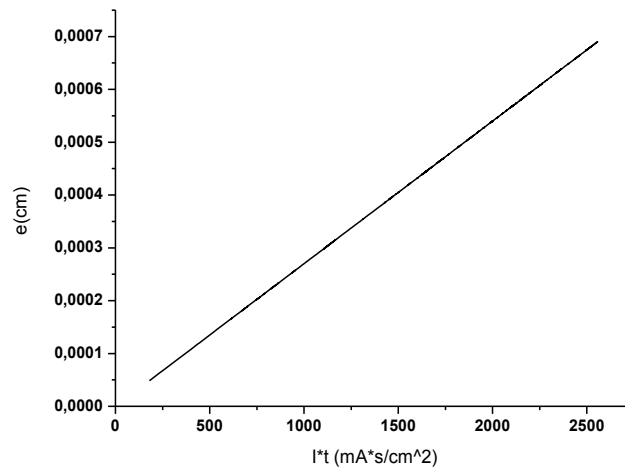


Figure IV. 5 : La variation de l'épaisseur en fonction de la densité de courant et le temps pour un potentiel de 2 V/ECS, 250 μm diamètre

Si la densité de courant augmente, la masse transférée augmente. Soulignons que sur le tableau IV.2 la variation de cette épaisseur est proportionnelle au potentiel appliqué. Le coefficient de diffusion, quant à lui, présente la même variation (Figure IV. 6).

Diamètre (μm)	1000	500	300	250	théorique
Densité de courant (mA/cm^2)	1,39092	1,92038	2,07098	2,80353	7,2453
Epaisseur (μm)	3.38	4.67	5.03	6.82	17.6

Tableau IV. 2: Variation de l'épaisseur pour différent diamètre après un temps de dépôt égal à 900 s pour un potentiel d'élaboration de 2 V

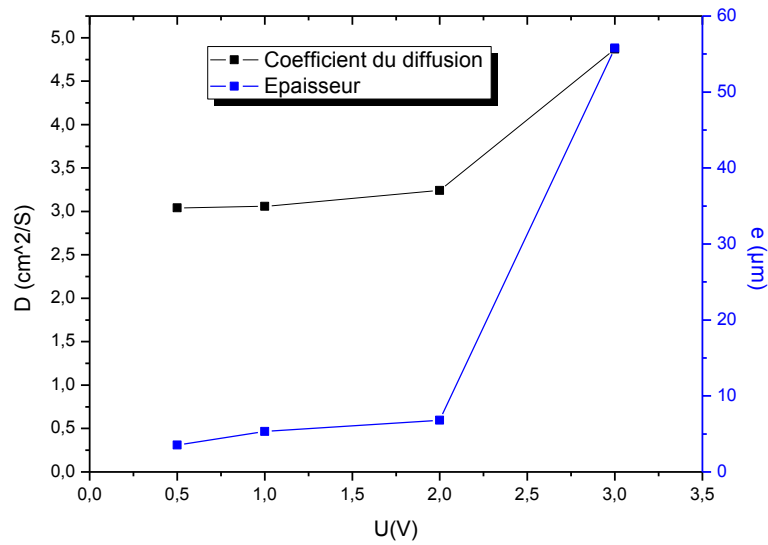


Figure IV. 6 : Evolution du coefficient de diffusion et l'épaisseur de couche déposée en fonction du potentiel appliqué (pour un fil de 250 µm de diamètre)

Sachant que la densité de courant est inversement proportionnelle au diamètre du fil d'argent, les ions Cl^- se déplacent avec un taux élevé lors du dépôt (Figure IV. 7. (a) et (b)). Cependant la densité des atomes Cl^- dans la solution près du fil d'argent n'est pas aussi élevée comme prévue théoriquement. Ce qui est du probablement à un arrangement atomique local qui diffère de celui du modèle cristallin dans le solide.

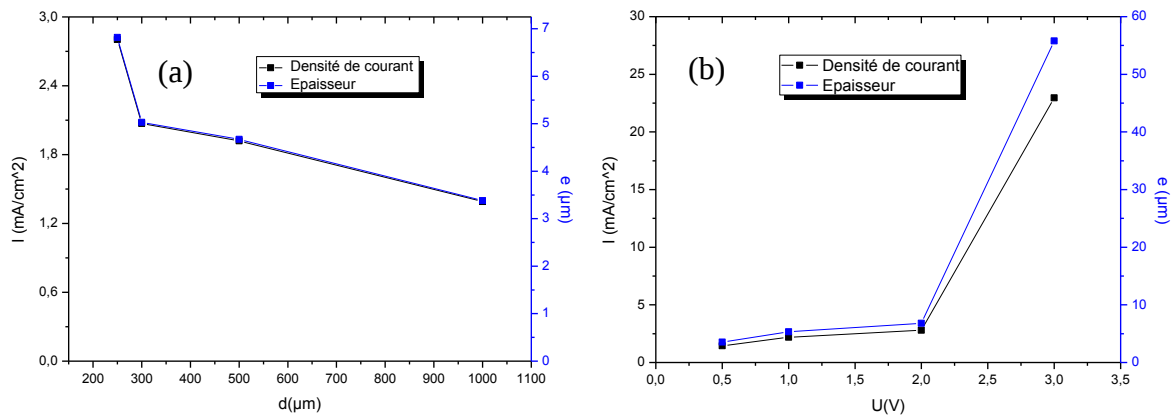


Figure IV. 7 : Evolution de la densité de courant et l'épaisseur de couche déposée a) en fonction des diamètres (pour un potentiel de 2 V) et b) en fonction du potentiel appliqué (250 µm de diamètre)

Dans ce cas, il existe une tension d'interface qui est fonction de l'orientation de surface et le solide adopte une structure interfaciale de diffusion comme celle qui est montré sur la figure IV. 8.

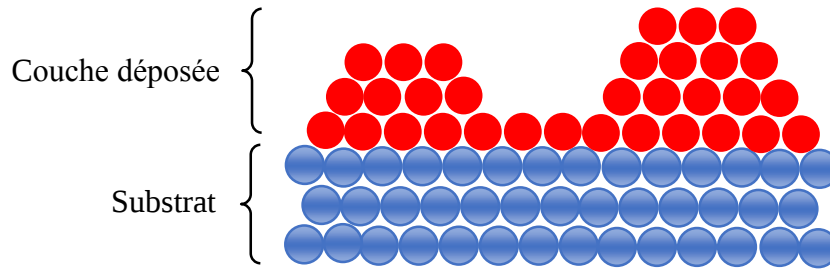


Figure IV. 8 : Configuration possible de la diffusion au niveau de l'interface

IV. 3 Caractérisation morphologique et structurale des surfaces de chlorure d'argent

IV. 3. 1 Caractérisation par microscope électronique à balayage

Récemment, la possibilité de contrôler la morphologie et la croissance des dépôts par la voie de l'électrodéposition a entraîné de nombreux travaux de recherche [2, 5, 6]. Malgré ces efforts, les mécanismes détaillés selon lesquels ces structures se forment et quelque fois s'ordonnent, ne sont pas bien compris. Dans cet objectif, plusieurs outils de caractérisation sont utilisés. Dans le présent travail, les surfaces de chlorure d'argent obtenues sont observées au MEB. Pour un potentiel anodique appliqué en mode DC, le fil d'argent de 250 μm de diamètre soumis à un potentiel de 0.5 V présente une surface de structure globulaire comme illustré sur la Figure IV. 9. (a).

Si on augmente le potentiel, on remarque que pour 1 V, la surface est nanostructurée en feuillets bidimensionnels. Ces nanofeuillets ne possèdent pas des directions préférentielles de croissance ce qui laisse place à une interrogation sur le mode de croissance de ceux-ci. Ces feuillets envahissent la surface (Figure IV. 9. (c)) pour la couvrir totalement à un potentiel de 2 V. Au-delà de ce potentiel, la dimension des feuillets reste constante. Elles ont une épaisseur de 300-400 nm, une hauteur de 5 à 10 μm et une longueur de 10 à 20 μm . La surface bidimensionnelle à l'échelle du nanomètre ne peut être augmentée d'avantage. La taille des nanofeuillets a été déterminée par mesure à la règle suivant l'échelle de l'image considérée, une moyenne étant effectuée sur une dizaine de résultats. Il est clair qu'une relation est établie entre le potentiel appliqué et le mode de croissance de cette structure. Cependant, le mécanisme qui en est à l'origine est complexe et une exploration plus profonde va permettre de préciser, probablement de manière statistique, cette corrélation. A l'échelle du nanomètre cette rugosité de surface aurait pour conséquence d'augmenter l'anisotropie de la couche déposée et donc d'obtenir de nouvelles propriétés physiques.

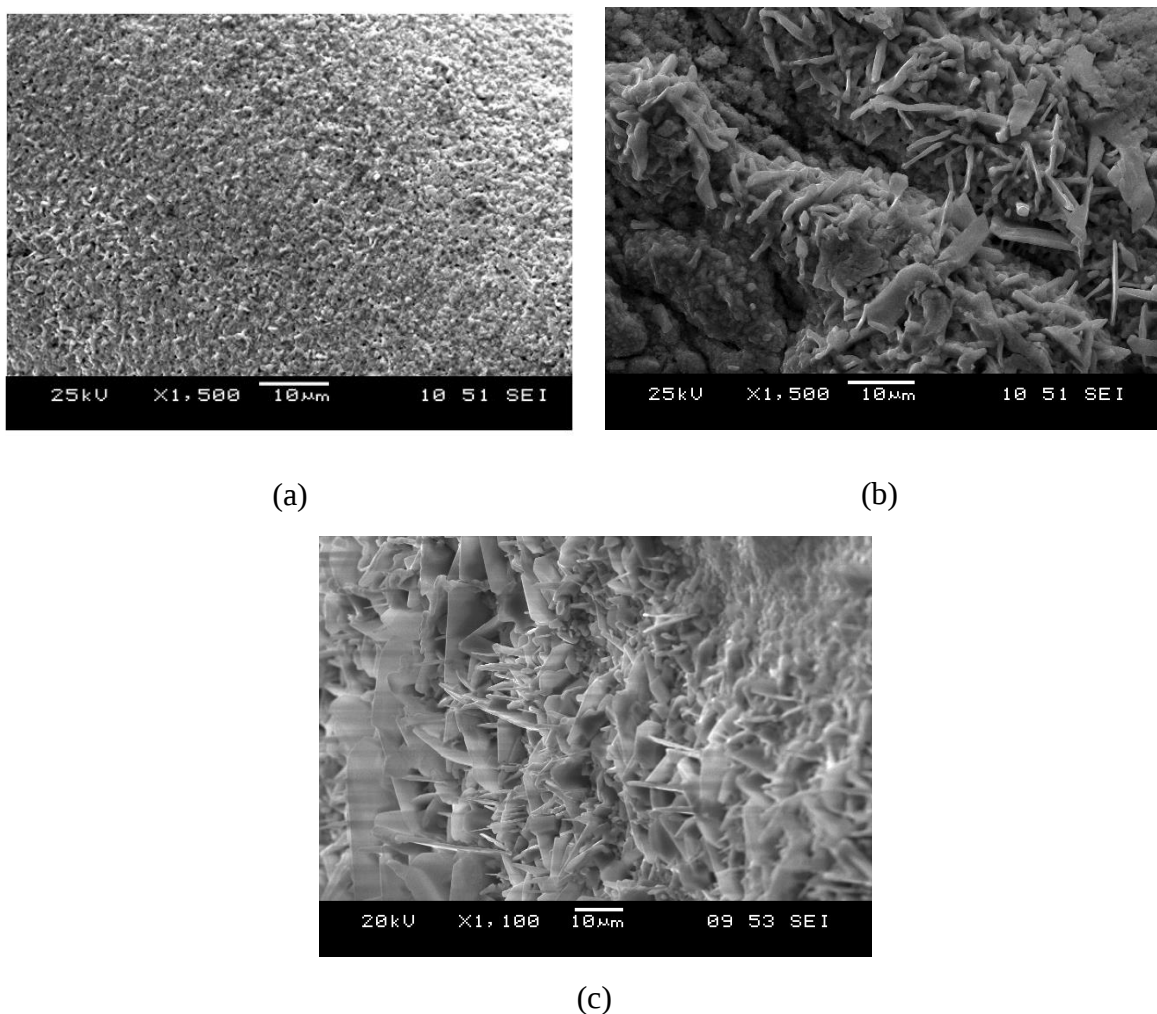


Figure IV. 9 : Images MEB d'AgCl déposé sur un fil d'Ag de 250 μm dans un 1 mol.l⁻¹ de NaCl pour différent potentiel pour 15min; (a):0.5V, (b):1V, c):2 V

La production de surface bidimensionnelles à cette échelle et l'augmentation de la surface totale exploitable pour la même épaisseur trouvera une voie dans des applications en nanomatériaux, notamment, dans des nano-dispositifs de la catégorie Lab-on-chip (labo sur puce), comportant des électrodes de référence. L'une des propriétés à relever est l'excellente stabilité électrique du fil Ag/AgCl; lorsque la surface de celui-ci est tapissée d'une structure en feuillets.

Les images MEB présentées sur les figures IV. 10, montrent la variation de la morphologie de surface du fil Ag/AgCl selon la variation du diamètre de celui-ci. La figure IV. 10. (a) montre une morphologie globulaire du dépôt à 2 V. Pour des diamètres de 500 μm et 300 μm , une structure en nano-feuillets commence à apparaître en présence de la structure globulaire (figure IV. 10. (b et c). Pour un potentiel anodique de 2 V (figure IV. 10. d), le fil d'argent est complètement tapissé de nano-feuillets. Ces résultats indiquent que la croissance

de la structure en nano-feuillets de chlorure d'argent au dépend de la structure globulaire est obtenue pour un potentiel anodique supérieur ou égal à 1 V quelque soit le diamètre considéré du fil d'Ag. Entre 1 et 2 V la dimension des nano-feuillets est variable mais l'épaisseur du dépôt reste constante. Au delà de ce potentiel anodique de 2 V, les nano-feuillets ne croissent plus.

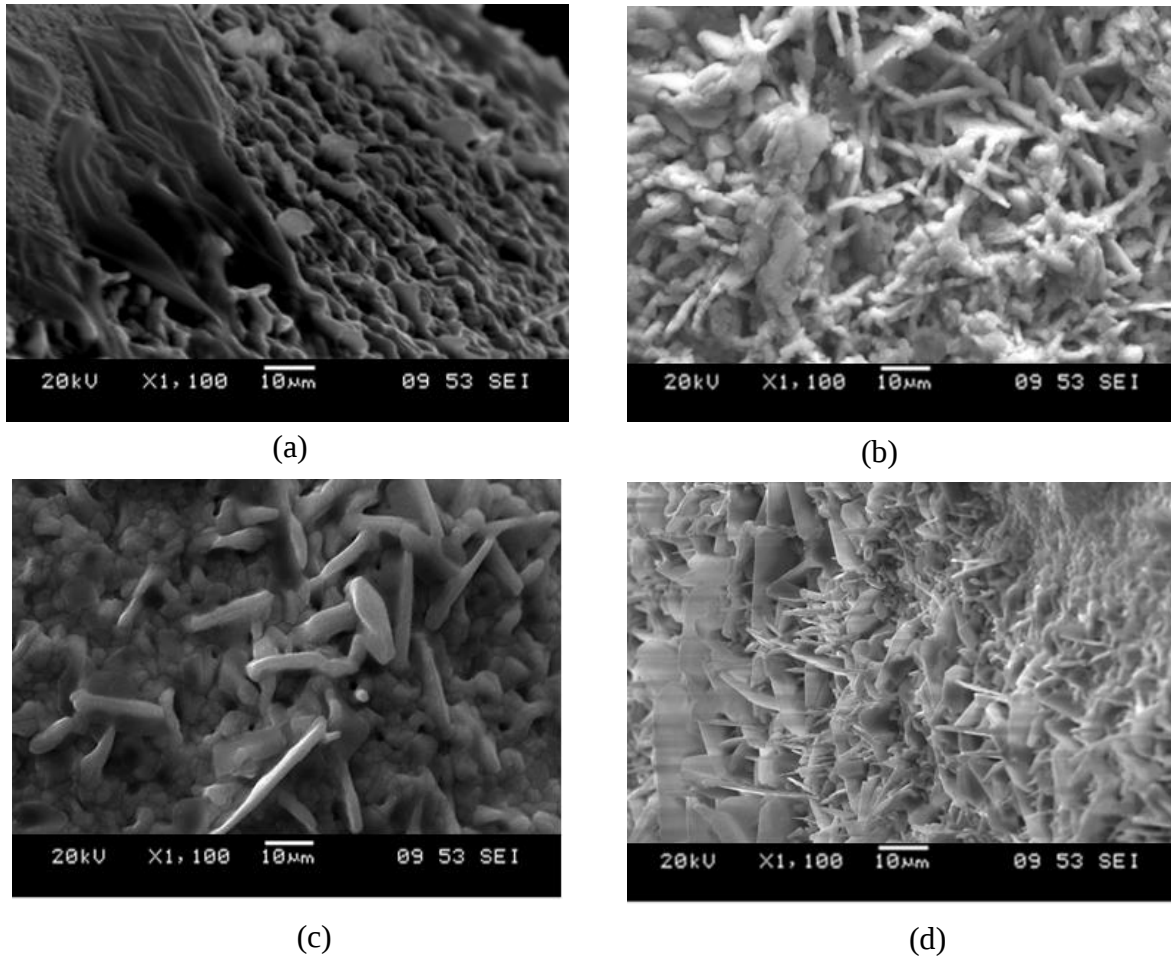


Figure IV. 10 : Images MEB d'AgCl déposé sur un fil d'Ag par un potentiel DC dans un 1 mol.l^{-1} de NaCl pour 15 min, 2 V; (a):1000 μm , (b):500 μm , (c):300 μm et d): 250 μm

Nous avons considéré un fil d'argent de diamètre micrométrique 250 μm que nous avons caractérisé au MEB. Les images représentées sur la figure IV. 11 montrent qu'en augmentant le potentiel appliqué à 2 V, une finesse des nano-feuillets est marquée pour ce fil, ce qui peut être expliqué par la réduction de la densité de courant locale due à la surface de réaction importante. On note que la morphologie de la surface ainsi obtenue produit un potentiel plus stable comparé à celui produit par un fil d'argent de 500 μm (Fig. IV. 11).

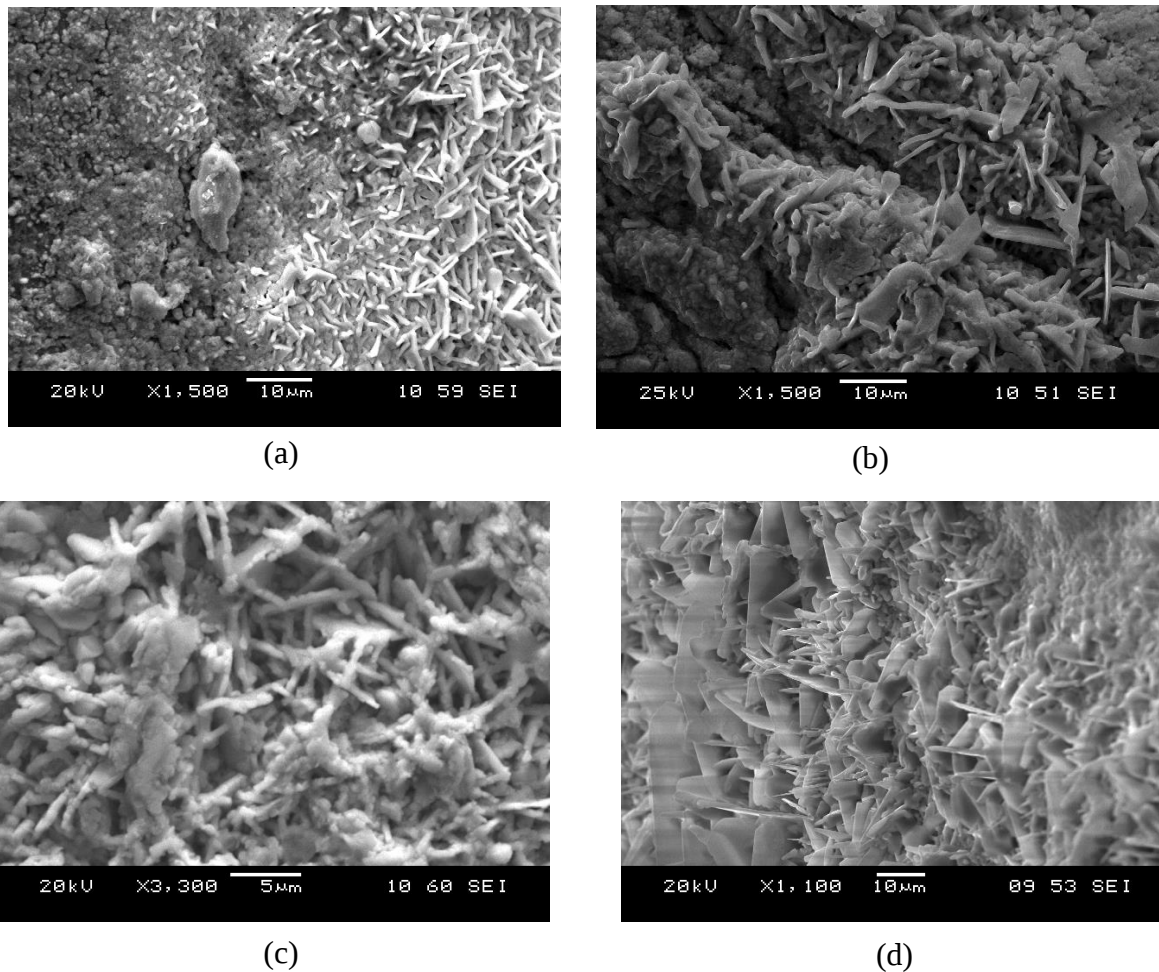


Figure IV. 11: Images MEB d'AgCl déposé sur un fil d'Ag par un potentiel DC dans un 1 mol.l⁻¹ de NaCl pour 15 min; (a):500 μm, 1 V, (b): 250 μm, 1 V, (c):500 μm, 2 V et d): 250 μm, 2 V

IV. 3 . 2 Analyse de la composition chimique par EDXS

Afin de bien cerner l'étude du matériau, la procédure d'élaboration doit être suivie par un contrôle de la composition chimique. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'un procédé de fabrication par voie chimique où la complexité des réactions peut aboutir à des produits de synthèse complexes et non purs. Pour déterminer la composition chimique de nos échantillons électro-déposés, nous avons utilisé une analyse basée sur la méthode de la spectroscopie par énergie dispersive des rayons X (EDXS).

L'électrodéposition en mode DC a permis, pour un potentiel appliqué de 0.5 V, d'obtenir des couches de chlorure d'argent dont la composition peut être analysée à travers les spectres de la figure IV.13. Ceux-ci montrent que les fils d'argent ont un degré de pureté de 93 % avec une présence de 5 % d'oxygène.

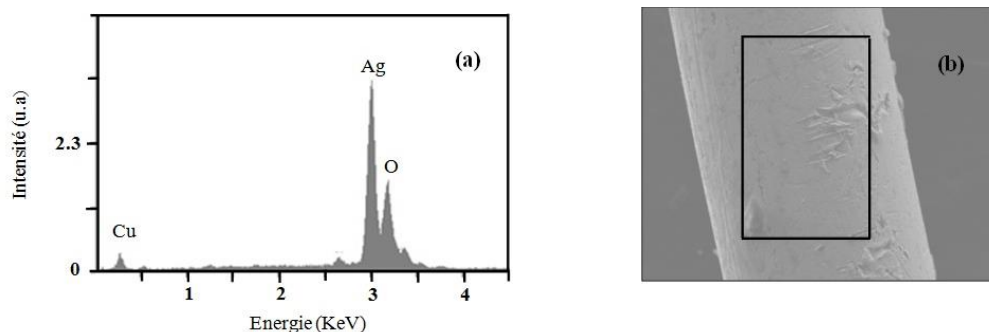


Figure IV. 12 : Spectre EDX typique d'argent pure

On note la présence d'atomes de sodium provenant de la solution utilisée en pourcentage significatif, particulièrement pour le fil de diamètre 300 μm . Une lecture des spectres permet de déceler les proportions de chlore et d'argent en présence dans la surface d'AgCl pour les différents diamètres choisis, particulièrement pour le fil de 1000 μm de diamètre.

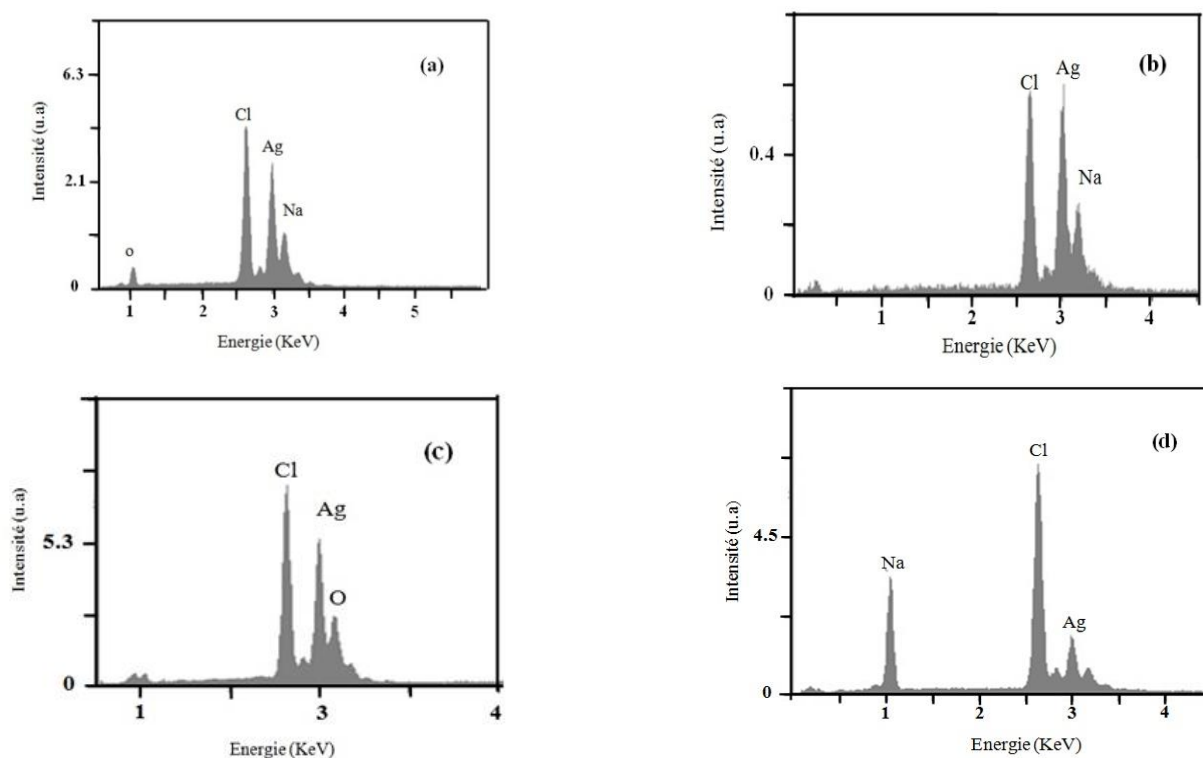


Figure IV. 13 : Les spectres de film AgCl déposé sur Ag par application d'un DC de 0.5 V pour 1 mol.l⁻¹ de NaCl à 15 min; (a) 250 μm , (b) 300 μm , (c) 500 μm et d) 1000 μm

La technique EDXS est utilisée pour détecter tout type d'élément potentiellement présent lors de la synthèse des fils d'AgCl. Dans notre cas, un balayage ponctuel d'une surface sélectionnée du fil est effectué en différentes zones. Dans une première étape, les fils d'argent

qui ont servi de substrats dans notre investigation expérimentale affichent un spectre illustré par la figure IV. 12.

La figure IV. 14 présente une comparaison des séries de spectres EDX associées à différentes zones d'intérêts de chlorure d'argent déposé sur un fil d'argent pour deux diamètres différents. Nous notons que les pics d'argent et de chlore pour le fil de 250 μm sont proches alors que le pic d'argent est inférieur à celui du chlore pour le fil de 500 μm .

Pour un potentiel appliqué de 1 V; cet écart entre le pourcentage du chlore et celui de l'argent est atténué. Pour des fils de 250 μm de diamètre, les pourcentages sont similaires. une vérification de la constance de ce paysage chimique a été faite en appliquant un potentiel de 2 V. Pour ces deux valeurs de potentiel, rappelons que la morphologie de la surface est en nano-feuillets .

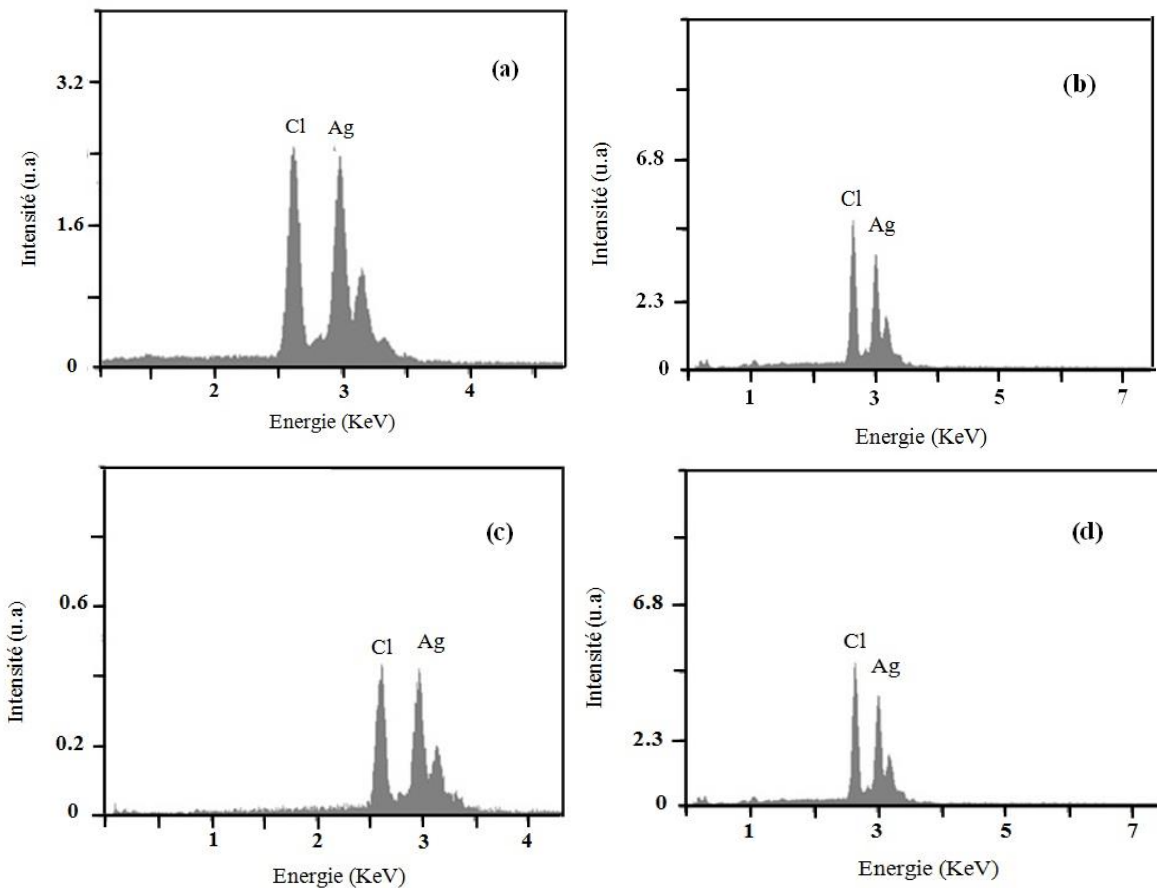


Figure IV. 14 : Les spectres de film AgCl déposé sur Ag par application d'un DC pour 1 mol.l⁻¹ de NaCl à 15 min; (a):1 V, 250 μm , (b): 1 V, 500 μm , c) 2 V, 250 μm et d) 2 V, 500 μm

Lorsque le potentiel appliqué augmente de 1 à 2 V nous notons que la composition chimique des échantillons change pour les différents diamètres. Le pourcentage de chlore dans l'AgCl varie de 50 à 45 % pour le fil de diamètre 250 μm et de 54 à 48 % pour le fil de 500 μm de diamètre. En conséquence, le taux de variation est constant et il est de 5,2 % pour les deux

films. Ainsi la quantité de chlore dans la couche d'AgCl diminue progressivement quand le potentiel augmente. Comme l'aspect de la couche d'AgCl n'est pas continu, les ions Ag diffusent à travers les discontinuités sur la surface.

IV. 3. 3 Etude du diagramme de diffraction du composé Ag/AgCl

IV. 3. 3. 1 Caractérisation par diffraction des rayons X en incidence rasante (Base de données)

L'intensité diffractée est calculée analytiquement dans l'objectif d'obtenir des informations sur l'agencement structural et le déplacement atomique. Ce calcul utilise les données du tableau IV. 3.

N°	Plan (hkl)	d(A°)	2théta (degré)	I (%)
1	111	3,20372	27,825	49,6
2	002	2,7745	32,238	100
3	022	1,96287	46,237	66,9
4	113	1,67309	54,827	21,7
5	222	1,60186	57,486	21,7
6	004	1,38725	67,459	9,5
7	133	1,27303	74,471	7,9
8	024	1,24079	76,751	25,4
9	224	1,13268	85,698	18,9

Tableau IV. 3 : Les différents paramètres de dépôt à potentiel de 2 V donnés par la base de données "PDF" pour le fil de diamètre 250 μm

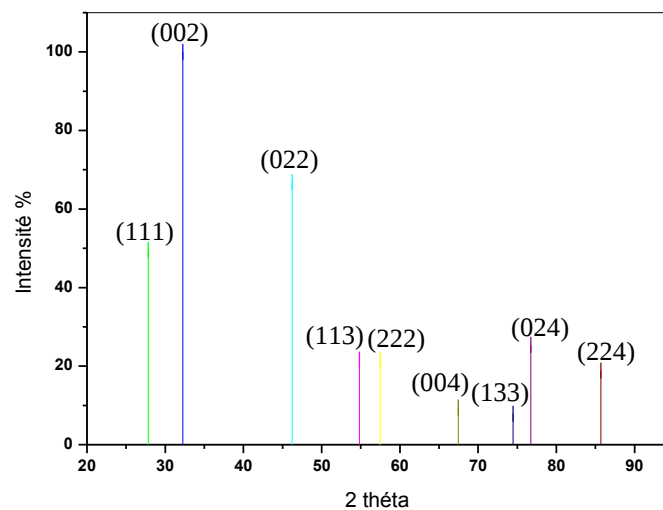


Figure IV. 15: Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante par PDF des dépôts obtenus à 2 V pour un diamètre de 250 μm

IV. 3. 3. 2 Approche analytique

Nous présentons les résultats de calcul des diagrammes de diffraction des rayons X ($I = f(2\theta)$) de notre composé ionique Ag/AgCl. Ce diagramme est déterminé pour une longueur d'onde du cuivre égale à : $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$. Nous nous intéresserons par la suite à la comparaison du diagramme calculé avec le diagramme fourni par la base de données "PDF" (Powder Diffraction File).

* Calcul du facteur de structure

Le composé AgCl se cristallise dans la structure cubique. Les positions des ions Cl^- et Ag^+ dans la maille sont respectivement :

Cl^- : (0,0,0); (1/2,1/2,0); (0,1/2,1/2); (1/2,0,0)

Ag^+ : (1/2,0,0); (0,1/2,0); (0,0,1/2); (1/2,1/2,1/2)

D'après l'équation III.18

$$F_{hkl} = (f_{\text{Cl}^-} + f_{\text{Ag}^+} e^{\pi i(h+k+l)})(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}) \quad (\text{IV. 3})$$

* Si h, k et l sont tous pairs

$$F_{hkl} = 4 * (f_{\text{Cl}^-} + f_{\text{Ag}^+}) \quad (\text{IV. 4})$$

* Si h, k et l sont tous impairs

$$F_{hkl} = 4 * (f_{\text{Cl}^-} - f_{\text{Ag}^+}) \quad (\text{IV. 5})$$

* Si h, k et l sont mixte

$$F_{hkl} = 0 \quad (\text{IV. 6})$$

Le facteur de diffusion atomique des éléments Ag^+ et Cl^- à partir duquel est calculé le facteur de structure F_{hkl} est défini par l'équation (III. 19). Les valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Ag^+ et Cl^- varient en rapport inverse de $\sin(\theta/\lambda)$. Les paramètres a_i , b_i et c correspondants aux éléments Ag^+ et Cl^- sont donnés dans le tableau IV. 4. Les valeurs des facteurs de diffusion calculées sont reportées sur le tableau IV. 5.

Elément	a_1	b_1	a_2	b_2	a_3	b_3	a_4	b_4	c
Cl^-	11,460	0,010	7,196	1,662	6,255	18,519	1,643	47,778	-9,557
Ag^+	19,280	0,644	16,688	7,472	4,804	24,660	1,046	99,815	5,179

Tableau IV. 4 : Valeurs des paramètres a_i , b_i et c des ions Ag^+ et Cl^- [77]

$\sin (\Theta / \lambda)$	f_{Ag^+}	f_{Cl^-}
0,156	40,8019	13,31105
0,18	39,36342	12,50084
0,254	34,95975	10,32933
0,298	32,51949	9,33286
0,312	31,78599	9,05973
0,36	29,4473	8,26026
0,392	28,04351	7,83027
0,403	27,58943	7,69448
0,441	26,12959	7,26791

Tableau IV. 5: Valeurs des facteurs de diffusion atomique des ions Ag^+ et Cl^- en fonction de $\sin\theta/\lambda$
 $(\lambda k_{\alpha}cu = 1.54 \text{ \AA})$

Le paramètre de la maille cubique à face centrée (CFC) du composé $AgCl$ donné par la base de données "PDF" est $a = 5.549 \text{ \AA}$. Les angles de diffraction calculés pour la longueur d'onde $\lambda k_{\alpha}cu$ du dépôt $AgCl$ sont regroupés dans le tableau IV. 3.

Les intensités des pics de diffraction du composé $AgCl$ sont calculés en appliquant l'équation (III. 7). Cette équation est réduite à l'expression (IV. 7) si on néglige le facteur de température; étant donné que les expériences sont réalisées à température ambiante.

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2 * LP(\Theta) * m_{hkl} \quad (\text{IV. 7})$$

Les résultats du calcul sont regroupés dans le tableau IV. 6.

On remarque que lorsque les indices h , k et l des plans diffractant vérifient la condition (IV. 4), l'intensité du pic est forte, et lorsque les indices h , k et l vérifient la condition (IV. 5) l'intensité du pic est faible.

Les intensités relatives des pics de diffraction du composé $AgCl$ sont calculés en appliquant l'équation (IV. 8)

$$I_{rel} = \frac{I_{hkl}}{I_{max}} * 100 \quad (\text{IV. 8})$$

Plan hkl	2 θ	Lp	m _{hkl}	F _{hkl}	I _{hkl}	I _{rel}
(111)	27,825	31,785	8	12091,949	3,07E+06	50,68945
(002)	32,238	23,49	6	43038,4208	6,07E+06	99,99992
(022)	46,237	10,425	12	32817,6112	4,11E+06	67,68202
(113)	54,827	7,079	24	8601,91663	1,46E+06	24,09281
(222)	57,486	6,384	8	26693,9733	1,36E+06	22,47528
(004)	67,459	5,402	6	22749,7586	0,73 E+06	12,15603
(133)	74,471	3,51	24	6537,19775	0,55 E+06	9,0786
(024)	76,751	3,483	24	19919,2643	1,67E+06	27,4503
(224)	85,698	2,964	24	17846,2913	1,27E+06	20,9289

Tableau IV. 6: Valeurs des facteurs de Lorentz-Polarisation, la multiplicité, les facteurs de structure et les intensités des pics de diffraction du composé AgCl pour $\lambda k_{\alpha}cu = 1.54 \text{ \AA}$

Le diagramme calculé par approche analytique est représenté sur la figure IV. 16.

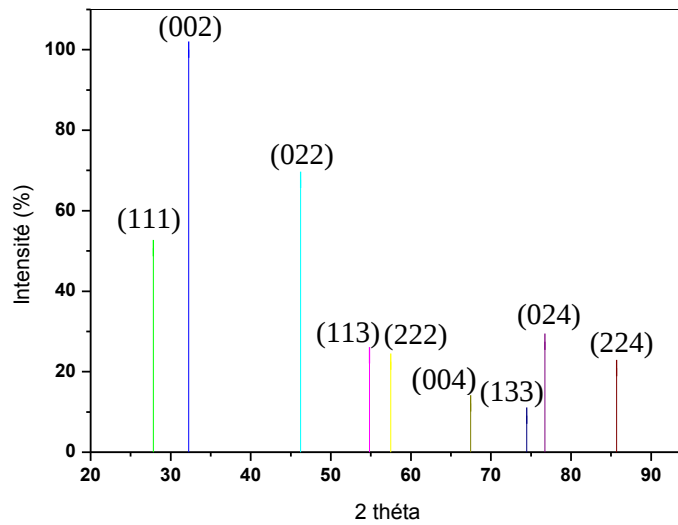


Figure IV. 16 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante par approche analytique des dépôts obtenus à 2 V pour un diamètre de 250 µm

IV. 3. 3. 3 Représentation numérique des diagrammes de diffraction

Pour la même longueur d'onde dans le cuivre $\lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$ utilisée dans les deux approches précédentes, nous utilisons le logiciel "Carine" afin de calculer les diagrammes de diffraction et en comparer les résultats à ceux déjà obtenus. Le tableau IV. 7 regroupe les résultats de calcul par le logiciel de CaRine.

hkl	2 θ	I _{rel} (CaRine) (%)
(111)	27,825	80.6
(002)	32,238	100
(022)	46,237	64.2
(113)	54,827	31.4
(222)	57,486	19.9
(004)	67,459	8.4
(133)	74,471	10.8
(024)	76,751	21.5
(224)	85,698	15.3

Tableau IV. 7 : Résultat du calcul du diagramme de diffraction des RX du dépôt AgCl. obtenus par le logiciel "CaRine"

Le diagramme calculé par le logiciel de CaRine est représenté sur la figure IV. 17.

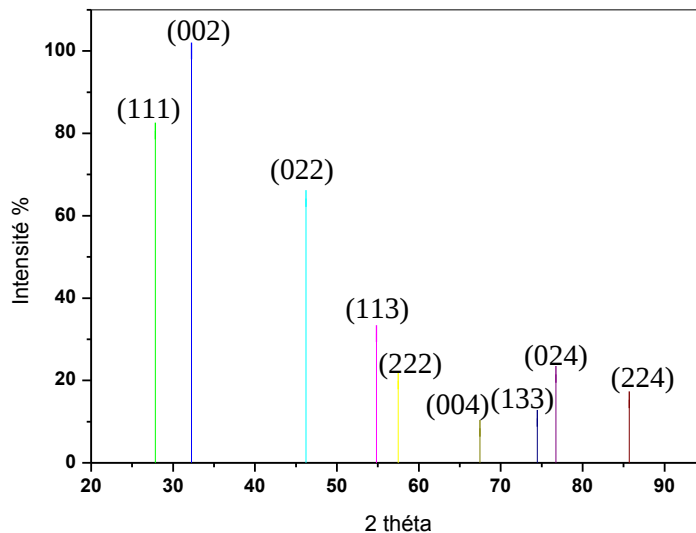


Figure IV. 17 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante par logiciel de CaRine des dépôts obtenus à 2 V pour un diamètre de 250 µm

IV. 3. 3. 4 Comparaison des diagrammes

Le tableau IV. 8 permet de faire une lecture comparative des intensités des pics de diffraction du composé AgCl .

Hkl	2 θ	I _{rel} (CaRine) (%)	I _{rel} (pdf) (%)	I _{rel} (calculé) (%)
(111)	27,825	80.6	49,6	50,68945
(002)	32,238	100	100	99,99992
(022)	46,237	64.2	66,9	67,68202
(113)	54,827	31.4	21,7	24,09281
(222)	57,486	19.9	21,7	22,47528
(004)	67,459	8.4	9,5	12,15603
(133)	74,471	10.8	7,9	9,0786
(024)	76,751	21.5	25,4	27,4503
(224)	85,698	15.3	18,9	20,9289

Tableau IV. 8 : Valeurs des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRine et celles données par la base de données "PDF" ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1.54 \text{ \AA}$)

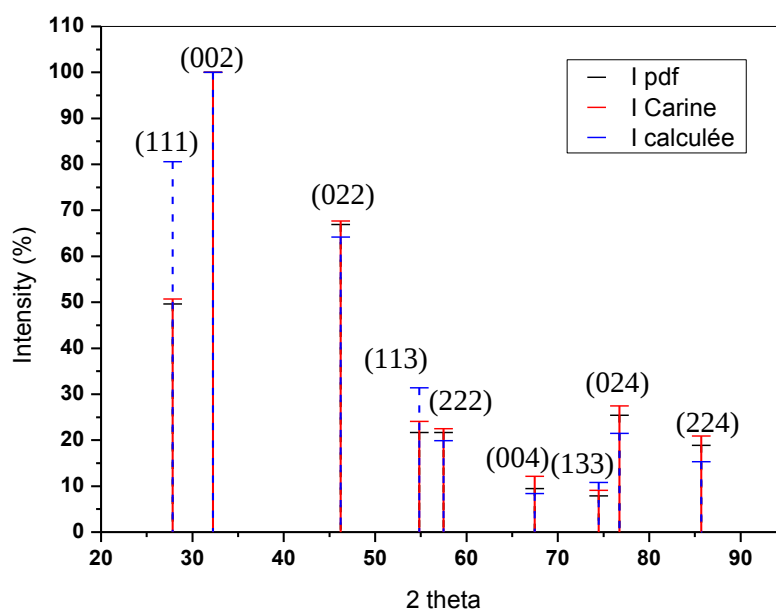


Figure IV. 18 : Spectres de diffraction de rayons X en incidence rasante des intensités des pics de diffraction calculées, les intensités obtenues par CaRine et celles données par la base de données "PDF" des dépôts réalisés sous 2 V pour un diamètre de 250 μm

On note que les intensités calculées sont très proches de celles obtenues par la base de données "PDF" (Fig. IV. 17). Par contre, les intensités données par le logiciel de CaRine sont différentes de celles données par la base PDF, particulièrement, pour le plan (111). Les écarts entre ces intensités proviennent des termes négligés dans le calcul (agitation thermique et absorption).

IV. 4 Mécanisme de croissance d'AgCl

Le mécanisme de croissance est un phénomène qui dépend du désaccord paramétrique Δa . Si Δa est faible, la croissance ne conduit qu'à la formation d'une monocouche d'adsorbat (couche par couche ou Frank Van der Merwe). Si Δa est grand, la croissance commence par la formation d'une première monocouche complète. Cette croissance peut se poursuivre sous un régime de dépôt potentiel par la formation de plusieurs monocouches entières ou incomplètes avant la nucléation des îlots 3D selon le mode Stranski - Krastanov. La formation de la structure tridimensionnelle (3D) est entraînée par la contrainte qui survient pendant la croissance lorsque la couche bidimensionnelle déposée (2D) dépasse l'épaisseur critique .

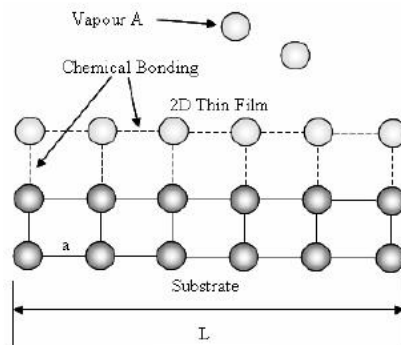


Figure IV. 19 : Le changement de contrainte dû au travail chimique

La formation du dépôt fait intervenir de nombreux phénomènes dépendant des paramètres choisis : densité du courant, électrolyte ... Dans un processus d'électrodéposition, l'étape finale est la cristallisation. Cette cristallisation s'opère soit par la croissance de grains existants ou par la nucléation de nouveaux grains. Ces deux processus sont en compétition influant sur la taille des grains et la morphologie du dépôt.

Afin d'approcher le mécanisme de croissance, le critère diagnostique est de représenter l'allure des courbes chronoampérométriques $(I/I_{max})^2$ en fonction de (t/t_{max}) , en utilisant la formule de Bewick et al [78].

$$\frac{i}{i_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 - 1 \right) \right] \quad (\text{IV. 9})$$

Les courbes que nous avons tracé montrent que la nucléation est de type instantanée (Fig. IV.20). Pour les deux diamètres de fils choisis, les courbes sont en parfait accord avec la courbe théorique. La croissance est bidimensionnelle dans un premier temps selon le mode Volmer-Weber. Au bout de 150 s, et en se référant aux travaux de S. Morin et al [79], la croissance semble suivre le mode Stranski-Krastanov .

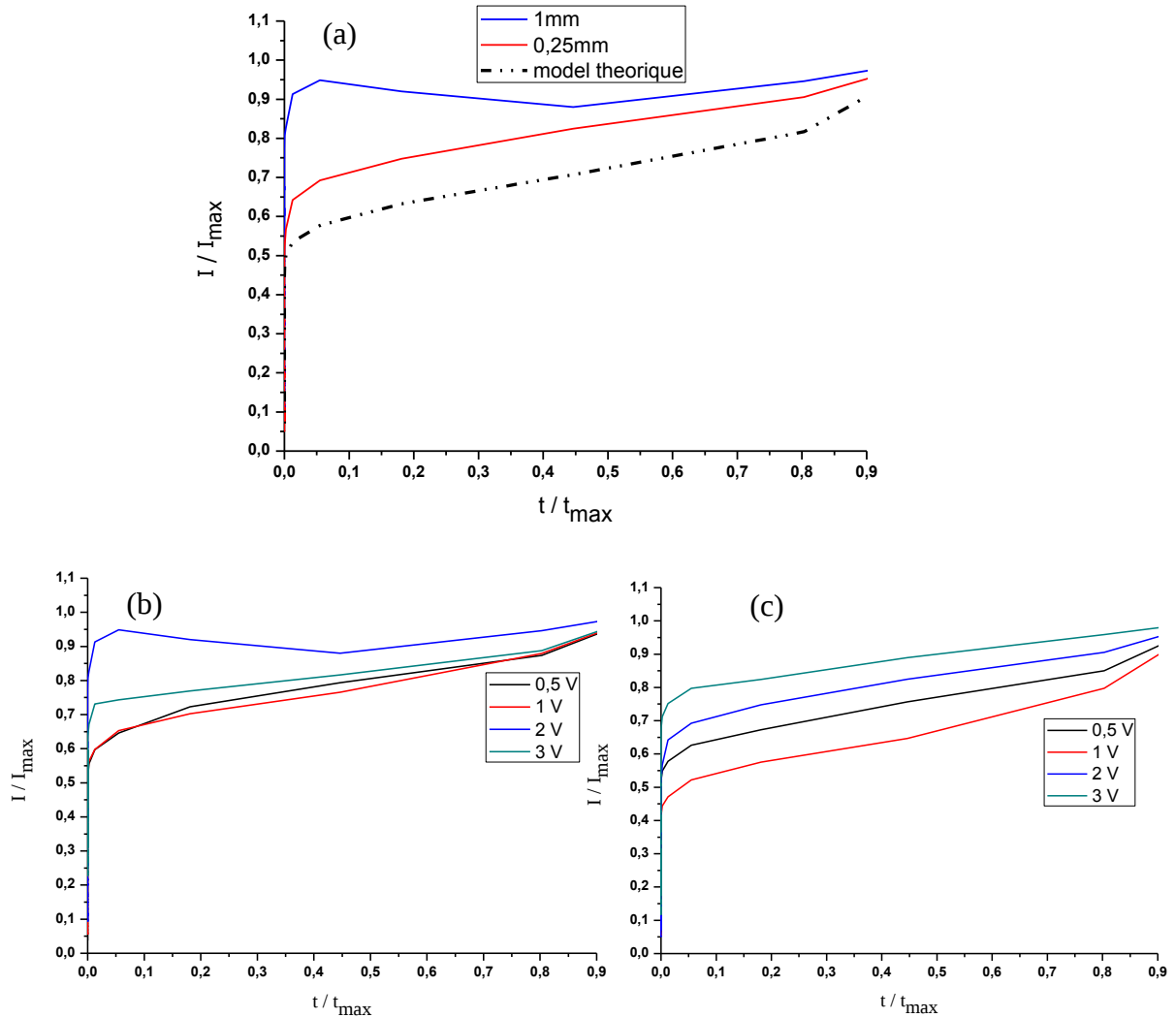


Figure IV. 20 : Courbes chronoampérométriques : Nucléation instantanée pour deux diamètres
a) comparais au modèle théorique, b) 250 µm et c) 1 mm

Le maximum observé dans l'allure chronoampérométrique est associé avec la coalescence de la couche de diffusion. La surface est, alors, caractérisée par une occupation complète. Pour montrer une telle occupation de surface nous avons utilisé le MEB (Fig. IV. 21).

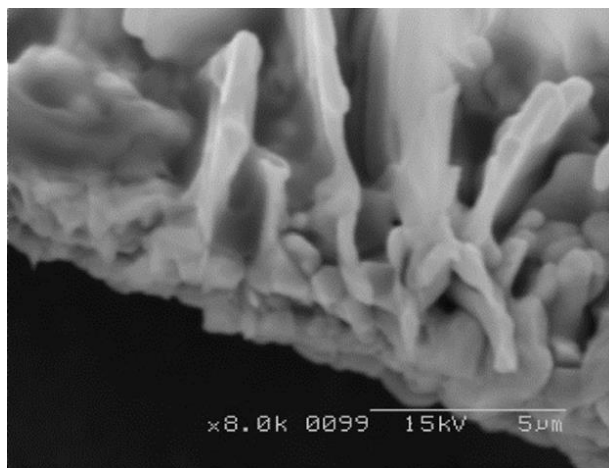


Figure IV. 21 : Image MEB en coupe du fil d'AgCl de 1 mm de diamètre sous un potentiel de 2 V [80]

IV. 5 Conclusion

Nous avons déterminé, le rôle du potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence sur la morphologie de celle-ci. Nous avons procédé par électrodéposition en mode DC pour élaborer des surfaces nanostructurées de chlorure d'argent sur des substrats de fils d'argent. Ces surfaces présentent de nouvelles propriétés reliées à la formation de surfaces bidimensionnelles à l'échelle microscopique. Les courbes chronoampérométriques montrent que le potentiel de nucléation est fonction de la densité de courant et de la surface du substrat. Les résultats montrent que :

- lorsque le potentiel appliqué est inférieur à 1V, la morphologie de la surface est globulaire.
- lorsque le potentiel appliqué est supérieur à 1 V, la morphologie de la surface est en nano-feuillets. La stabilité électrique est, alors, nettement améliorée.
- la valeur du coefficient de diffusion pour un potentiel supérieur à 1 V est voisine la valeur théorique particulièrement pour le fil de 250 μm de diamètre.
- la réduction de diamètre du fil d'argent jusqu'à une valeur micrométrique a permis de retrouver les mêmes résultats comparativement aux fils d'argent de 1 mm de diamètre.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette thèse porte sur l'étude de la corrélation entre les paramètres d'électrodéposition et la morphologie de la surface de chlorure d'argent déposée sur des fils d'argent destinés à assurer la fonction d'électrode de référence. Une première partie de ce travail est consacrée à l'examen de la stabilité électrique de l'électrode élaborée car elle est tributaire de sa fiabilité. Ce type d'électrodes constitue un élément clé dans des dispositifs permettant la détection de composés chimiques en milieu liquide. Elle permet, lorsqu'elle est intégrée dans des capteurs par exemple, de déterminer la concentration d'analytes dans des échantillons, en matière de sécurité, de génie médical, de génie des procédés de mesure ou d'analyse de l'environnement.

Nous montrons à travers ce travail que la stabilité électrique de l'électrode de référence Ag/AgCl est nettement améliorée, ce qui minimise son interférence dans la tension de seuil, pour une morphologie de surface nanostructurée en feuillets. Cette morphologie ne peut être obtenue qu'à partir d'un potentiel appliqué de 1 V en mode DC. Afin d'approcher le mécanisme de croissance qui en est à l'origine, nous avons représenté les courbes chronoampérométriques. Ces courbes ont été utilisées par Bewick et al pour dériver les modèles mathématiques qui décrivent les mécanismes de nucléation. Il semble que la croissance en structure globulaire obtenue pour un potentiel appliqué inférieur à 1 V est de type Volmer-Weber. Quand on augmente le potentiel au de-là de 1 V, cette croissance s'oriente plutôt vers le mode Stranski Krastanov. La caractérisation morphologique des dépôts Ag/AgCl par microscope électronique à balayage (MEB) a montré que l'augmentation du potentiel pour un diamètre de 0.5mm conduit à des films avec des morphologies différentes ; à potentiel faible de (0.5V/ECS) la morphologie est globulaire, pour un potentiel de (2V/ECS) la morphologie prend la forme nano-feuillet.

Par ailleurs et avec la course vers la miniaturisation et la complexification des fonctions de mesures électrochimiques, les macro-électrodes de référence ne répondent plus aux exigences de l'industrie. En effet, la miniaturisation suscite l'intégration de matériaux aux propriétés multiples pour conserver, au niveau des dispositifs, les performances requises. Leur réalisation nécessite préalablement de relever deux défis technologiques : d'abord élever la réactivité au niveau de l'électrode car la réactivité détermine la qualité de réponse, ensuite améliorer la stabilité des électrodes conditionnant la fiabilité des dispositifs. La deuxième partie de ce travail s'inscrit dans ce cadre. Nous avons élaboré des microélectrodes de 250 μm de diamètre que nous avons testé en terme de stabilité. Les investigations montrent que lorsque la surface du dépôt est nanostructuré en feuillets, la stabilité électrique est très satisfaisante. Aussi,

le coefficient de diffusion qui renseigne sur la cinétique du dépôt est voisin de la valeur théorique pour un potentiel supérieur à 1 V. L'étude du courant transitoire a montré que les courbes chronoampérométriques ont la même allure. Les courbes voisines de la courbe théorique pour des diamètres plus faibles.

En perspective et dans l'optique de produire des nanoélectrodes, lesquels peuvent être placées dans des dispositifs tels que les laboratoires sur puce, il serait intéressant d'examiner des électrodes dont le diamètre serait de l'ordre de 0,1 nm et d'en vérifier la stabilité en fonction de la morphologie de surface obtenue.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] **Malon A, Vigassy T, Bakker. E and Pretsch. E** 2006 J. Am. Chem. Soc. **128** 8154-5
- [2] **Lowenheim. F. A** 1963 Modern Electroplating 2nd edn (New York: Wiley)
- [3] **Niedermeyer E and Lopes da Silva. F. H**, 2005 Electroencephalography: Basic principles, Clinical Applications, and Related Fields 5th edn (Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins)
- [4] **Wolfe R C, Weil K G, Shaw B A and Pickering. H. W**, 2005 J. Electrochem. Soc. **152** B82–8
- [5] **Yuqing M, Jianguo. G and Jianrong. C**, 2003 Biotechnol. Adv. **21** 527–34
- [6] **Shinwari. M. W et al** , 2007 Microelectron. Reliab. **47** 2025–57
- [7] **Shinwari M W, Zhitomirsky D, Deen I A, Selvaganapathy P R, Deen M J and Landheer. D**, 2010 Sensors **10** 1679–715
- [8] **Deen M J, Shinwari M W, Ranuarez J C and Landheer D**, 2006 J. Appl. Phys. **100** 074703
- [9] **J. Dini**, Electrodeposition (Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1992).
- [10] **A. Kircher, Mundus Subterraneus**, Caput VI, liber duodecimus part I, Ars Chymurgica (Apud.Janssonium et Weyerstraten, Amsterdam, 1664).
- [11] **C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.-L. Souquet**, Electrochimie des solides, Presses Universitaires de Grenoble - ISBN 2 7061 05851.
- [12] **J. Needham, & H. Peng Yoke**, Science and Civilization in China Vol. 5(2) (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1984).
- [13] **V. Fleury, Arbres de Pierre**, La Croissance Fractale de la Matière (Flammarion, Paris, 1998).
- [14] **Bard, A.J.; Faulkner, L.R.** Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications; Wiley: New York, NY, USA, **2000**.
- [15] **X. Jin, et al**, Journal of Electroanalytical Chemistry 542 (2003) 85.
- [16] **S. Safari et al** , Nanotechnology 22 (2011) 315601(8pp)
- [17] **Hung Ha et Joe Payer**, Electrochimica Acta 56 (2011) 2781–2791
- [18] **P.J. Brewer et al**, Electrochimica Acta 71 (2012) 252– 257
- [19] **P.J. Brewer, A. S. Leach , R. J. C. Brown**, Electrochimica Acta 161 (2015) 80–83
- [20] **M. W. Shinwari , D. Zhitomirsky et al.** Sensors **2010**, 10, 1679-1715.

- [21] **Shibata, M.; Siegfried, B.; Huston, J.P.** Miniature calomel electrode for recording DC potential changes accompanying spreading depression in the freely moving rat. *Physiol. Behav.* **1977**, *18*, 1171-1174
- [22] **Bockris, et al.** The anodic formation of calomel films on mercury electrodes-an ellipsometric-galvanostatic study. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1964**, *279*, 327-345.
- [23] **Lill, K.A.; Hassel, A.W.** A combined μ -mercury reference electrode/Au counter-electrode system for microelectrochemical applications. *J. Solid State Electrochem.* **2006**, *10*, 941-946.
- [24] **Dohner, R.E.; Wegmann, D.; Morf, W.E.; Simon, W.** Reference electrode with free-flowing freediffusion liquid junction. *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2585-2589
- [25] **Suzuki, H.** Advances in microfabrication of electrochemical sensors and systems. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 703-715.
- [26] **Ravindra et al** Advances in the manufacturing, types, and applications of biosensors. *JOM* **2007**, *59*, 37-43.
- [27] **Suzuki, H.** Microfabrication of chemical sensors and biosensors for environmental monitoring. *Mater. Sci. Eng. C* **2000**, *12*, 55-61.
- [28] **Koudelka-Hep, M.; van der Wal, P.** Microelectrode sensors for biomedical and environmental applications. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2437-2441
- [29] **Yu, P et al** The fabrication and performance of an Ag/AgCl reference electrode in human serum. *Anal. Chim. Acta* **1996**, *330*, 167-174.
- [30] **Roberge, P.R.** Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2000.
- [31] **Suzuki, H.** Advances in microfabrication of electrochemical sensors and systems. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 703-715
- [32] **D. Stoica, et al**, *Electrochimica Acta* *56* (2011) 10009– 10015
- [33] **Bard, A.J.; Faulkner, L.R.** *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; Wiley: New York, NY, USA, 2000.
- [34] **N. Ja_rezic-Renault, C. Marterlet, and P. Clechet.** Capteurs chimiques et biochimiques. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 10(P360) , 1994.
- [35] **W.K. Ward, et al** new amperometric glucose microsensor : in vitro and short-term in vivo evaluation. *Biosensors and Bioelectronics*, *17*(3) :181_189, 2002.
- [36] **G. Durand.** Potentiomètre. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 4(P 2115), 1983.

- [37] **H. Nilsson, AC Akerlund, and K. Mosbach.** Determination of glucose, urea and penicillin using enzyme pH-electrodes. *Biochimica et biophysica acta*, 320(2) :529, 1973.
- [38] **P. Bergveld.** Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, pages 70_71, 1970.
- [39] **X. Jin, et al,** *Journal of Electroanalytical Chemistry* 542 (2003) 85.
- [40] **Xianbo Jin, Juntao Lu , Peifang Liu, Hua Tong,** *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4619–4627
- [41] **S.Safari, P. R. Selvaganapathy, A. Derardja and M J Deen,** *Nanotechnology* 22 (2011) 315601(8pp)
- [42] **Hung Ha et Joe Payer,** *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2781–2791
- [43] "A la découverte du nanomonde" : document Ministère délégué à la Recherche et aux Nouvelles Technologies (2003)
- [44] **P. Causta,** *Nanomatériaux, Structure et élaboration, Technique de l'Ingénieur, M 4* 026,(2001).
- [45] **R. Birringer, and V. Herr, H. Glieter,** *Trans. Japan. Inst. Met. Suppl.* 27, p. 43 (1986).
- [46] **K.-S. Shim et al** "Fabrication And characterization of diamond-like carbon thin films by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.* 154-155 (2000) pp. 482-484.
- [47] **A.A. Voevodin and M.S. Donley,** "Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition : a critical review ", *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) pp.199-213.
- [48] **M. Bonelli at al ,** "Spectroscopic characterization of DLC films deposited on polycarbonate by pulsed laser deposition", *Surf. Coat. Technol.* 151-152 (2002) pp. 303-307
- [49] **W. Plieth,** *Electrochimistry for Materials Science*, (2008). 51
- [50] **G. Hodes,** *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films.* Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [51] **Mohamed Redha KHELLADI,** Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2012).
- [52] **L. T. Romankiw, T. A. Palumbo,** *Electrodeposition Technology. Theory and Practice,* Ed. **L.T. Romankiw, D. R. Turner** (Pennington, NJ: Electrochemical Society) p 13 (1988).
- [53] **M. Paunovic, M. Schlesinger,** *Fundamentals of Electrochemical Deposition,* Second Edition, John Wiley & Sons Inc. USA (2006).
- [54] **B. Rashkova, B. Guel, R. T. Potzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz,** *Electrochimica. Acta.* 43 (1998) 3021.
- [55] **J. C. Ziegler, R. I. Wielgosz, D. M. Kolb,** *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 827.
- [56] **M. L. Munford et al,** *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C274.
- [57] **T. M. Manhabosco, G. Englert, I. L. Muller,** *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5203.

- [58] **K. Marquez, G. Staikov, J. W. Schultze**, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 875.
- [59] **W. Shao, G. Pattanaik, G. Zangari, J.** *Electrochem. Soc.* 154 (2007) D339.
- [60] **G. Oskam, P. C. Searson**, *surf. Sci.* 446 (2000) 103.
- [61] **C. Ji, G. Oskam, P. C. Searson**, *Surf. Sci.* 492 (2001) 115.
- [62] **A. Reitzle et al**, *Surf. Sci.* 576 (2005) 19.
- [63] **W. J. Lorenz, G. Staikov**, *Surf. Sci.* 335 (1995) 32.
- [64] **D. D. Macdonald, P. Schmuki**, *Electrochemical Engineering*, Vol. 5. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2007).
- [65] **A. Milchev**, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers. (2002).
- [66] *Matériaux émergents, Traité des Matériaux*, vol 19, Janot Christian, Ilschner Bernhard, Chap 3, Helena Van Swygenhoven (2001) 35-56. 68
- [67] **S. C. Tjong, Haydn Chen**, *Nanocrystalline materials and coatings*, *Materials Science and Engineering A* 45 (2004) 1-88.
- [68] **B. Trémillon**, *Electrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [69] **C. M. A. Brett, A. M. O. Brett**, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*. Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [70] **A. Michel**, Thèse de Doctorat, ULP de Strasbourg, France (1995).
- [71] **P. Lavature, C. Jean. Me Graw-Hill**. *Chimie des Solutions*, Québec (1985).
- [72] **Zater M.** Thèse de magister en chimie Université Mentouri de Constantine (2007).
- [73] **Lifa. S.** Thèse de magister en chimie Université Mentouri Constantine (2009).
- [74] **Christophe. A, Erwann. J, Catherine. S**, *Diffraction des rayons X, Techniques et études des structures cristallines*, École Normale Supérieure de Lyon (2009).
- [75] **P. Müller**, *Mater. Phys. Mech.* 6 (2003) 34-42.
- [76] **Rousseau J.J**, *Cristallographie Géométrique et radiocristallographie*, Dunod, Paris, (2000).
- [77] **Ansel D.**, *Cristallographie et radiocristallographie*, Cours de 2ème Année Matériaux et Nano-Technologie, Université INSA Rennes, 2006.
- [78] **A. Bewick, M. Fleischmann, H.R. Thirsk**, *Faraday Soc.* 58 (1962) 2200
- [79] **S. Morin et al**, *JES*, 146. (1999) 1013-1018
- [80] **S. Seghir Mechaour, A. Derardja, M. Jamal Deen and P. Ravi Selvaganapathy**, *Advanced Structured Materials*, volume 72 (2017) 63-71

Résumé (Abstract)

ملخص

القطب الكهربائي المرجعي عبارة عن قطب ذات فرق كمون ثابت. يتم استخدامه في الكيمياء الكهربائية لقياس تركيزات الأنواع الذائبة في المحلول. من بين هذه الأقطاب الكهربائية، تستعمل أقطاب كلوريد الفضة من قبل العديد من التطبيقات التي تتراوح من مجال الصناعة إلى مجال الصحة. الهدف من هذه الدراسة هو اختبار تأثير فرق الكمون المطبق على مورفولوجيا السطح وتأثير ذلك على استقرار القطب المرجعي $Ag / AgCl$. علاوة على ذلك، ومن أجل تقليل قطر هذا القطب، قمنا بتجربة تأثير تقليل قطر هذا القطب على استقراره. تم استخدام أسلوب الطلاء الكهربائي بأسلوب DC على أساس طريقة التوضع الكهروكيميائي لتطويع واختبار هذه العينات. المحلول المائي المستعمل هو كلوريد الصوديوم بتركيز 1 مول/لتر في درجة حرارة الغرفة، ولقد أجريت عدة ترسيبات وذلك بتغيير كل من فرق الكمون وكذا قطر السلك (الركيزة). ربطت دراسة العوامل المؤثرة بتأثير هذا المعايير على استقرار القطب الكهربائي المرجعي؛ ولقد شوهدت هذه الطبقات باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) وكذا تقنية انحراف الأشعة X (DRX).

لاحظنا أن استقرار القطب الكهربائي يعتمد على شكل مورفولوجيا سطح كلوريد الفضة. وبالفعل، فإن فرق كمون خيوط $Ag / AgCl$ تكون أكثر استقرارًا إذا كان هيكلها السطحي منظمًا في nanosheets.

Abstract

A reference electrode is an electrode of a fixed potential. It's used in electrochemistry to measure the concentration of dissolved species in a given solution. Among these electrodes, the silver chloride electrodes are used in many applications ranging from the field of industry to that of health. The objective of this study is to test the effect of the applied potential on the surface morphology and the effect of the latter on the stability of the $Ag / AgCl$ reference electrode. Moreover, and in order to reduce the size of this electrode, we have experimented the effect of reducing the diameter of this electrode on its stability. The DC mode electroplating technique based on the chronoamperometric method was used to develop these samples and to examine the morphology of their surfaces. The electrolyte used is an aqueous solution of NaCl with 1 mol/l concentration at room temperature and without any agitation. Several deposits have been made by varying the potential, and the wire diameter (substrate). A parametric study enabled us to assess the effect of these parameters on the stability of the reference electrode. Films have been observed and characterized by Scanning Electron Microscope (SEM) and grazing incidence X-ray diffraction (GIXD).

Structural analysis (DRX) confirms that the $Ag / AgCl$ system consists of a single phase cfc. We also find that the stability of the reference electrode depends on the surface morphology of silver chloride. The $Ag/AgCl$ wire provides more stable potential if its surface morphology is like nanosheets. This morphology could be obtained under specific potential for $Ag/AgCl$ wire with a nanometric diameter.

Résumé

Une électrode de référence est une électrode dont le potentiel est fixe. On l'utilise en électrochimie pour mesurer les concentrations d'espèces dissoutes dans une solution. Parmi ces électrodes, les électrodes à chlorure d'argent sont utilisées par de nombreuses applications allant du domaine de l'industrie à celui de la santé. L'objectif de cette étude est de tester l'effet du potentiel appliqué sur la morphologie de surface et l'effet de celle-ci sur la stabilité de l'électrode de référence $Ag/AgCl$. Par ailleurs, et dans le but de réduire la taille de cette électrode, nous avons expérimenté l'effet de la réduction du diamètre de celle-ci sur sa stabilité. La technique d'électrodéposition en mode DC basée sur la méthode chronoampérométrique a été utilisée pour élaborer et tester ces échantillons. Plusieurs dépôts ont été réalisés en faisant varier les paramètres électrochimiques et dimensionnels des substrats en argent. Une étude paramétrique a permis de relier l'influence de ces paramètres sur la stabilité de l'électrode de référence. Les films ont été observés et caractérisés par Microscope Electronique à Balayage (MEB) et par Diffraction des Rayons X en incidence rasante (GIXD).

Nous avons noté que la stabilité de l'électrode de référence dépend de la morphologie de la surface de chlorure d'argent. En effet, le potentiel du fil $Ag/AgCl$ est plus stable si sa morphologie de surface est structurée en nanofeuillets.