

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE DIAMANT DOPÉ BORE | COUPLE REDOX

J.-P. DIARD, N. GLANDUT, B. LE GORREC, B. MARCUS, M. MERMOUX

*UMR 5631, CNRS-INPG, Laboratoire d'Électrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et Interfaces,
Domaine Universitaire - B.P. 75
38402 SAINT MARTIN D'HERES*

Résumé

Le diamant dopé bore (DDB) est un matériau d'électrode intéressant. Trois propriétés électrochimiques le distinguent des électrodes de carbone classiques utilisées en électrochimie :

- une très grande stabilité chimique,
- une large fenêtre d'électroactivité (3.5 V environ en solution aqueuse),
- une faible densité de courant résiduel.

En théorie, le DDB est un semiconducteur de type p. Cependant, la synthèse de ce matériau par CVD plasma micro-ondes mène à un film polycristallin ayant des propriétés électrochimiques intermédiaires entre celles d'un métal et celles d'un semiconducteur.

Des mesures de courbes densité de courant vs. tension d'électrode en régime stationnaire et des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées pour l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH. Une variation du facteur de symétrie dans le sens de l'oxydation, α_0 , avec le potentiel d'électrode est une interprétation du comportement électrochimique inhabituel de cette interface.

Conditions expérimentales

Le DDB est synthétisé par CVD plasma micro-ondes [Fay 95]. Cette méthode consiste à déposer un film polycristallin à partir d'un mélange gazeux $H_2 + CH_4$ (1 % vol. ; débit : 100 SCCM¹), ce gaz étant ionisé (plasma) grâce à un rayonnement micro-ondes (fréquence : 2.45 GHz ; puissance : 600 W environ). Dans le plasma, la température est de 800 °C environ et la pression de 20 mm Hg. Le dopage se fait grâce à la présence de poudre de B_2O_3 dans le réacteur lors du dépôt. Le film croît sur la face (100) d'une pastille de silicium monocristallin (diamètre : 10 mm). En suivant ce protocole, on doit obtenir une vitesse de croissance du film d'environ $0.2 \mu m h^{-1}$ et un taux de dopage (N_a) d'environ $10^{20} cm^{-3}$.

L'embout pour électrode à disque tournant (EDT) que nous utilisons est un embout porte-échantillon fabriqué par Radiometer Analytical SA, où l'échantillon à étudier est en retrait par rapport à la solution (électrode récessée²).

Les expériences ont été conduites à partir du banc de mesure Autolab PGSTAT30 fabriqué par Eco Chemie. Cet appareil est commandé par deux logiciels fournis par Eco Chemie : *GPES 4.7*³ pour les voltampérométries et *FRA 4.7*⁴ pour les spectres d'impédance. Les résultats expérimentaux ont été exploités grâce au logiciel *Mathematica 3.0* [Wol 96]. Les voltampérogrammes sont corrigés de la chute ohmique et les tensions mesurées par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS). L'oxygène dissout est éliminé par barbotage d'argon.

Mise en évidence d'un comportement électrochimique inhabituel

On rappelle que la densité de courant stationnaire (i_f) en fonction de la tension d'électrode (E) s'exprime pour un couple redox O/R selon [Dia 96] :

$$i_f = nF \frac{R^* \exp[\alpha_o nf(E - E^\circ)] - O^* \exp[-\alpha_r nf(E - E^\circ)]}{1/k^\circ + \exp[\alpha_o nf(E - E^\circ)]/m_R + \exp[-\alpha_r nf(E - E^\circ)]/m_O} \quad (1)$$

où k° est la constante standard de vitesse de transfert électronique, E° le potentiel standard du couple redox, α_o et α_r les facteurs de symétrie ($\alpha_o + \alpha_r = 1$), m_O et m_R les constantes de vitesse de transport de matière des espèces O et R et O^* et R^* les concentrations de ces mêmes espèces au sein de la solution. n est le nombre d'électrons échangés et $f = 38.9 V^{-1}$ à 25 °C.

La courbe i vs. E stationnaire de la Fig. 1A, mesurée pour le système DDB| $Fe(CN)_6^{3-}$ 0.02 mol L⁻¹, $Fe(CN)_6^{4-}$ 0.0174 mol L⁻¹, NaOH 0.5 mol L⁻¹ est typique d'un système redox lent.

¹ SCCM : *Standard cubic centimeters per minute* ; 1 SSCM = 1 cm³ min⁻¹ à la pression atmosphérique.

² De l'anglais *recessed* : en retrait.

³ GPES : *General Purpose Electrochemical System*.

⁴ FRA : *Frequency Response Analyser*.

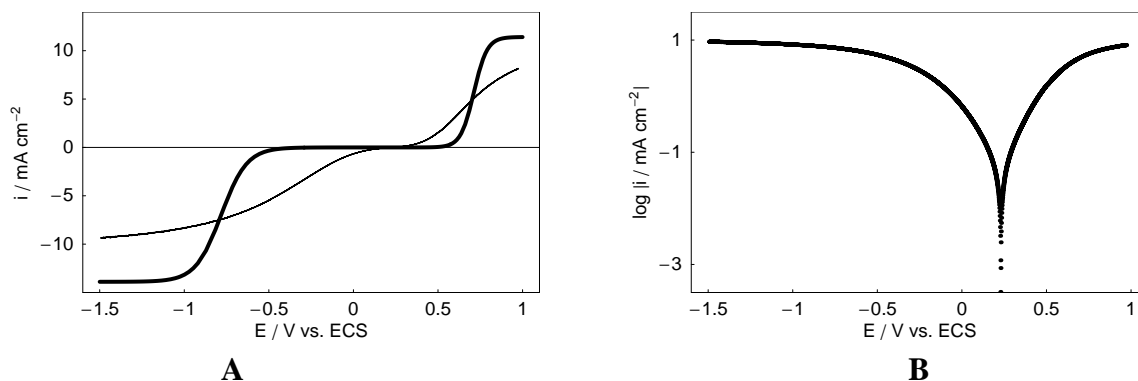


Figure 1 A : Courbe i vs. E stationnaire de l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH. Le trait fin est l'expérience ($E_{\text{th}} = +0.21$ V vs. ECS) ; le trait épais est la courbe théorique issue de l'identification paramétrique selon l'Éq. (3). B : mêmes points expérimentaux en représentation de Tafel. $\Omega = 3000$ tr min^{-1} .

L'identification paramétrique est faite sur les variables k° et α_o grâce à la fonction `NonlinearRegress` du logiciel *Mathematica 3.0* [Wol 96]. m_O et m_R ont été déterminés grâce à une électrode de nickel pareillement récessée et à la même vitesse de rotation ; leur valeur est 7.2 et $6.8 \cdot 10^{-3}$ cm s^{-1} respectivement. Le résultat de l'identification paramétrique est :

$$1.71 \cdot 10^{-9} < k^\circ / \text{cm s}^{-1} < 2.90 \cdot 10^{-8} \quad (2)$$

$$0.63 < \alpha_o < 0.69 \quad (3)$$

$$\chi^2 = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ pour } 83 \text{ points expérimentaux} \quad (4)$$

Ces valeurs ne sont pas aberrantes. Cependant, on voit sur la Fig. 1A que l'identification paramétrique a échoué. De plus, l'allure de la courbe expérimentale i vs. E de la Fig. 1A laisse supposer que deux droites anodique et cathodique seront présentes dans la représentation de Tafel $\log |i|$ vs. E , puisque la valeur de k° est très faible. Cela n'est pas le cas, comme on peut le voir sur la Fig. 1B.

On peut introduire ici la notion de *front de montée*. Le front de montée est l'écart de tension nécessaire pour que le courant faradique (i_f) passe de ε à $(100 - \varepsilon)$ % du courant limite de diffusion, convection (i_d). On peut choisir $\varepsilon = 10$ %. On note :

$$\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon,o} = E_{100-\varepsilon,o} - E_{\varepsilon,o} \quad (5)$$

le front de montée dans le sens de l'oxydation et :

$$\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon,r} = E_{\varepsilon,r} - E_{100-\varepsilon,r} \quad (6)$$

le front de montée dans le sens de la réduction (Fig. 2). Le front de montée est d'autant plus petit que la constante de vitesse k° de la réaction redox est plus grande, les autres paramètres étant constants. Il est possible de tracer numériquement l'évolution des $\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon}$ (Fig. 3).

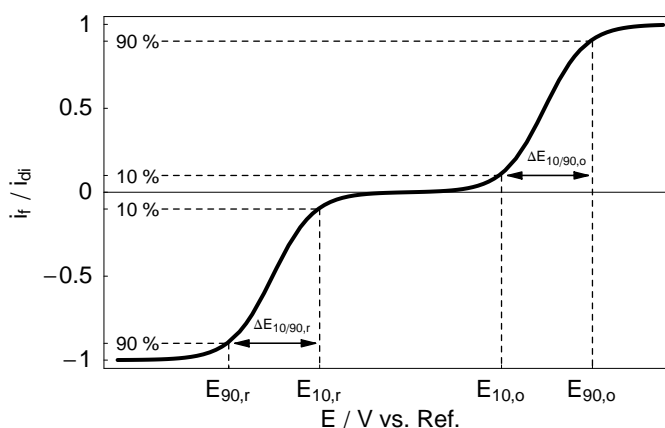


Figure 2 : Définition de $\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon,o}$ et de $\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon,r}$ (ici, $\varepsilon = 10\%$).

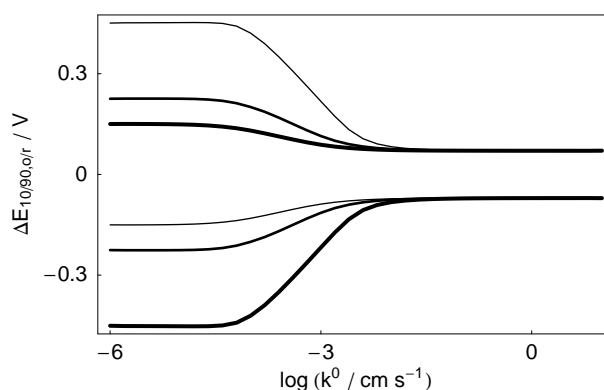


Figure 3 : Évolution des $\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon}$ en oxydation et en réduction pour trois valeurs de α_o (0.25, 0.5 et 0.75).
L'épaisseur des traits croît avec α_o .

Pour $n = 1$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha_o = \alpha_r = 0.5$, $\varepsilon = 10\%$ et $100 - \varepsilon = 90\%$, on a :

$$\Delta E_{\varepsilon/100-\varepsilon,\text{irr}\acute{e}v,o/r} = 0.226\text{ V} \quad (\text{r}\acute{e}action\ \text{irr}\acute{e}versible ; k^0\ \text{faible}) \quad (7)$$

Sur la Fig. 1A, on mesure :

$$\Delta E_{10/90,\text{irr}\acute{e}v,o} \approx 0.5\text{ V} \quad (8)$$

$$\Delta E_{10/90,\text{irr}\acute{e}v,r} \approx 1\text{ V} \quad (9)$$

Ces valeurs sont très supérieures aux valeurs attendues dans le cas d'un système redox irréversible (0.226 V) et nous montrent que le comportement électrochimique de l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ est inhabituel.

α_o et α_r varient-ils avec le potentiel d'électrode ?

Déjà en 1997, Pleskov *et al.* ont trouvé des valeurs inhabituelles pour les facteurs de symétrie du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ sur électrode de DDB [Mod 97] : en effet, pour eux, la somme $\alpha_o + \alpha_r$ reste toujours inférieure à 1. Cela semble être habituel pour des électrodes semi-conductrices [Hor 94].

On remarque que l'on peut améliorer l'identification paramétrique en faisant varier α_o avec E pour l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH. En prenant, par exemple, pour α_o une expression du type :

$$\alpha_o(E) = aE^2 + bE + c \quad (10)$$

le résultat de l'identification paramétrique suivant l'Éq. (3) est :

$$4.4 \cdot 10^{-6} < k^o / \text{cm s}^{-1} < 5.8 \cdot 10^{-6} \quad (11)$$

$$-0.091 < a < -0.082 \quad (12)$$

$$-0.305 < b < -0.293 \quad (13)$$

$$0.621 < c < 0.628 \quad (14)$$

$$\chi^2 = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ pour 83 points expérimentaux} \quad (15)$$

La Fig. 4A montre l'écart entre le modèle proposé et les points expérimentaux ; la Fig. 4B montre l'allure de la variation de α_o avec E.

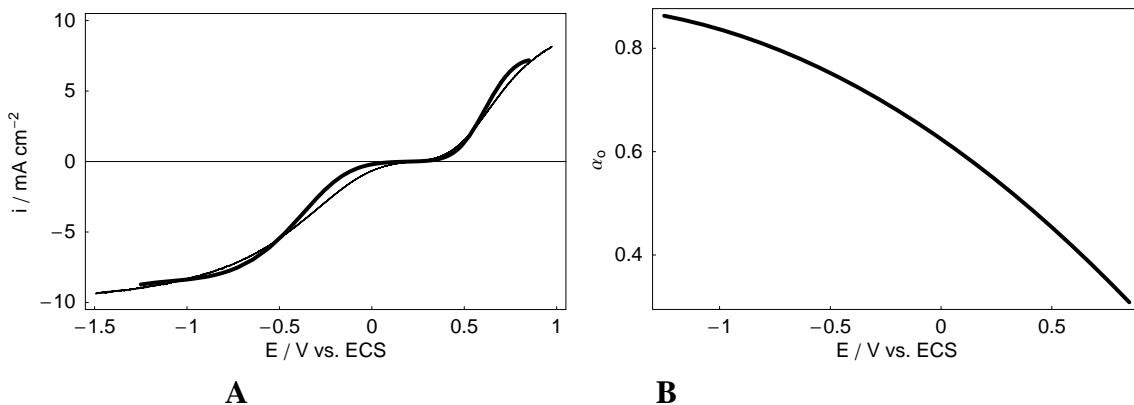


Figure 4 : Interface DDB02 | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH. A : Courbe i vs. E ; points expérimentaux et identification paramétrique selon les Éqs. (3) et (11). $\Omega = 3000 \text{ tr min}^{-1}$; B : Allure de α_o en fonction de E .

Détermination de la loi de variation de α_o avec E par SIE

Les spectres d'impédance électrochimique sont tracés le long de la courbe i vs. E stationnaire présentée sur la Fig. 1A dans la plage de potentiels $[-0.465 ; +0.610]$ V vs. ECS. Sur la Fig. 5, sont présentés deux spectres d'impédance à deux tensions différentes.

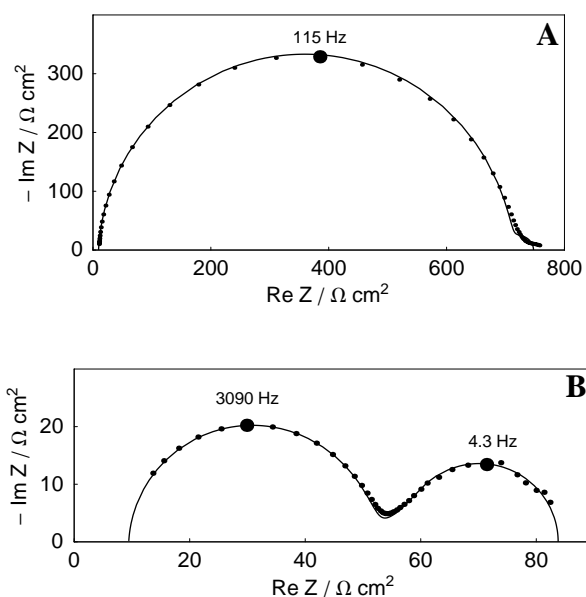


Figure 5 : Spectres d'impédance pour l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH. A : $E = E_{\text{th}} = + 0.21 \text{ V vs. ECS}$; B : $E = - 0.465 \text{ V vs. ECS}$. $\Omega = 3000 \text{ tr min}^{-1}$; $\Delta E = 50 \text{ mV}$; $10^4 > f > 10^{-1} \text{ Hz}$.

Le trait correspond à l'identification paramétrique selon le circuit électrique équivalent de la Fig. 6.

L'identification paramétrique des diagrammes d'impédance de la Fig. 5 a été réalisé grâce au logiciel *FRA 4.7* [Bou 86] selon le circuit électrique équivalent de la Fig. 6 : on se place ainsi dans le cadre du modèle de diffusion, convection de Nernst.

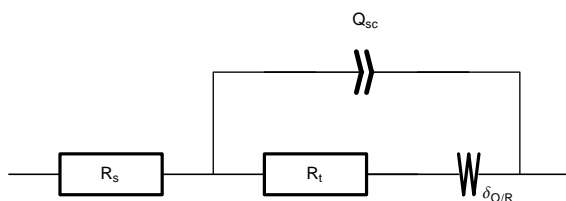


Figure 6 : Schéma électrique équivalent à l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH. $W_{\delta O/R} = Z_O + Z_R$.

R_s est la résistance d'électrolyte, Q_{sc} est un CPE de charge d'espace, R_t est la résistance de transfert de charge et $W_{\delta O/R}$ est l'impédance de diffusion, convection des espèces redox présentes en solution.

Les paramètres résultant de l'identification pour $E = - 0.465 \text{ V vs. ECS}$ (Fig. 5B) sont tous donnés avec une incertitude inférieure à 1 % tandis qu'ils sont donnés avec une incertitude de près de 10 % pour l'identification paramétrique à $E = E_{\text{th}} = + 0.21 \text{ V vs. ECS}$ (Fig. 5A). On voit bien que les incertitudes sur la détermination des paramètres sont plus élevées lorsque les deux arcs HF et BF⁵ sont mal découplés.

⁵ HF : hautes fréquences ; BF : basses fréquences.

La Fig. 7 montre l'évolution avec E de l'impédance réduite de l'interface DDB | Fe(CN)₆^{3-/4-}, NaOH définie selon :

$$Z_{\text{réduite}} = (Z - R_s) / R_p \quad (16)$$

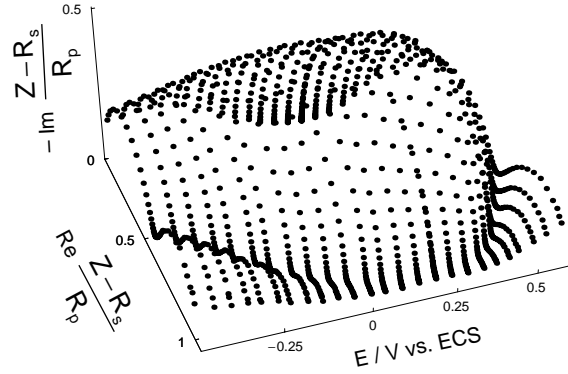


Figure 7 : Évolution de l'impédance réduite de l'interface DDB | Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, NaOH avec la tension d'électrode. $\Omega = 3000 \text{ tr min}^{-1}$; $\Delta E = 50 \text{ mV}$; $10^4 > f > 1 \text{ Hz}$.

Le graphe de la Fig. 7 montre l'influence de la faible valeur de Q_{sc} sur les spectres d'impédance ($Q_{sc} \approx 1 \mu\text{F s}^{-0.025} \text{ cm}^{-2}$). Cette influence se traduit par un découplage important des arcs BF et HF.

Les mesures d'impédance permettent de rendre compte du comportement inhabituel de l'interface DDB | Fe(CN)₆^{3-/4-}. On sait que R_p , la résistance de polarisation, est donnée par [Dia 96] :

$$R_p = 1 / (di_f / dE) = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_f = R_t (1 + K_o / m_R + K_r / m_O) \quad (17)$$

Lorsque les coefficients de diffusion des deux espèces redox sont égaux ($D_O = D_R$ et $m_O = m_R = m$), l'Éq. (17) se réécrit :

$$R_p = R_t [1 + (K_o + K_r) / m] \quad (18)$$

avec :

$$K_o = k^\circ \exp[\alpha_o f(E - E^\circ)] \quad \text{et} \quad K_r = k^\circ \exp[-\alpha_r f(E - E^\circ)] \quad (19, 20)$$

La combinaison des Éqs. (18), (19) et (20) mène à :

$$R_p = R_t \left[1 + (k^\circ / m) \left\{ \exp[\alpha_o f(E - E^\circ)] + \exp[-\alpha_r f(E - E^\circ)] \right\} \right] \quad (21)$$

$$\left(\frac{R_p - R_t}{R_t} \right) / R_t = (k^\circ / m) \left\{ \exp[\alpha_o f(E - E^\circ)] + \exp[-\alpha_r f(E - E^\circ)] \right\} \quad (22)$$

Ainsi, le graphe du logarithme népérien de $(R_p - R_t)/R_t$ en fonction de E doit présenter deux asymptotes puisque :

$$\lim_{E \rightarrow -\infty} \ln\left[\frac{(R_p - R_t)}{R_t}\right] = -\alpha_r f(E - E^\circ) + \ln(k^\circ/m) \quad (23)$$

$$\lim_{E \rightarrow +\infty} \ln\left[\frac{(R_p - R_t)}{R_t}\right] = \alpha_o f(E - E^\circ) + \ln(k^\circ/m) \quad (24)$$

Ces deux asymptotes se coupent en $E = E^\circ$ et l'ordonnée du point d'intersection est donnée par $\ln(k^\circ/m)$.

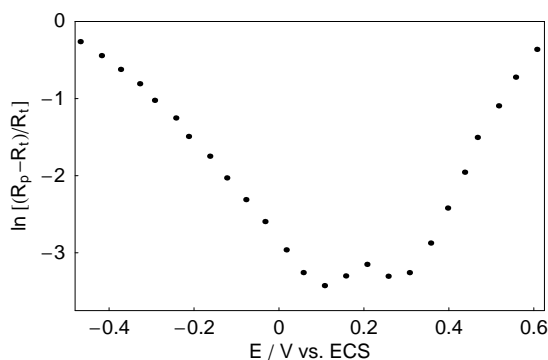


Figure 8 : Graphe $\ln[(R_p - R_t) / R_t]$ vs. E pour l'interface DDB | $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, NaOH.

Sur la Fig. 8, on ne voit pas apparaître deux droites, ce qui confirme que α_o varie avec le potentiel ⁶. La dispersion des points autour de $E \approx + 0.21$ V vs. ECS est due à l'imprécision de la détermination des paramètres R_p et R_t à de tels potentiels.

La mesure par SIE de l'évolution de R_p et R_t avec E permet de déterminer l'évolution expérimentale de α_o avec E . En effet, soit la réaction cinétiquement irréversible :



En régime stationnaire, on a :

$$K_o = k_o \exp(\alpha_o f E) \quad (26)$$

$$i_f = F K_o R(0) \quad (27)$$

$R(0)$ est la concentration en espèce $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ à l'interface. On peut écrire :

$$i_f = F k_o \exp(\alpha_o f E) R(0) \quad (28)$$

⁶ On rappelle [Dia 96] : $\alpha_o = 1 - \alpha_r$ et $k^\circ = k_o^{\alpha_r} k_r^{\alpha_o}$: les trois paramètres α_o , α_r et k° ne sont pas indépendants.

R_t s'écrit :

$$R_t = 1/(\partial i_f / \partial E) \quad (29)$$

À partir de l'Éq. (28) , dérivons i_f par rapport à E :

$$\partial i_f / \partial E = \alpha_o f F k_o \exp(\alpha_o f E) R(0) = \alpha_o f i_f \quad (30)$$

Il vient, d'après les Éqs. (29) et (30) :

$$R_t = 1/(\alpha_o f i_f) \quad (31)$$

$$\alpha_o = 1/(R_t i_f) \quad (32)$$

De la même manière, pour la réaction irréversible :



on arrive à :

$$\alpha_r = 1 - \alpha_o = -1/(R_t i_f) \quad (34)$$

Ainsi, pour déterminer expérimentalement de α_o avec E , il suffit de tracer :

$$1/(R_t i_f) = f(E) \quad \text{pour } E > E_{th} \quad (35)$$

$$1 + 1/(R_t i_f) = f(E) \quad \text{pour } E < E_{th} \quad (36)$$

C'est ce qui est fait sur la Fig. 9 :

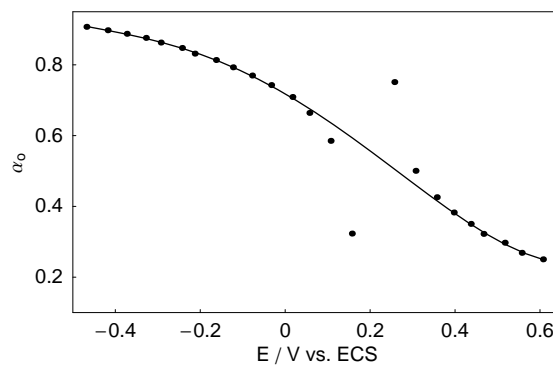


Figure 9 : Allure de α_o vs. E pour l'interface DDB | $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$, NaOH.

Comme pour la Fig. 8, la dispersion autour de $E \approx + 0.21$ V vs. ECS est due à l'imprécision de la détermination de R_t à de tels potentiels.

Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'interface DDB | couple redox en régime stationnaire ainsi qu'en spectroscopie d'impédance électrochimique montrent que le DDB présente des propriétés intermédiaires entre celle d'un métal et celles d'un semiconducteur. On a interprété les propriétés de l'interface en supposant que les facteurs de symétrie de la réaction redox, α_o et α_r , variaient avec la tension d'électrode.

Une variation du facteur de symétrie avec la tension d'électrode est envisageable lorsque les courbes d'énergie libre des états initial (R) et final (O + e⁻) ne sont pas linéaires dans le domaine de tension considéré [Bar 83] et dans la théorie de Marcus du transfert électronique hétérogène [Mar 65], le facteur de symétrie varie linéairement avec le potentiel.

Bibliographie

- [Bar 83] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Électrochimie - Principes, méthodes et applications*, Masson, Paris, 1983 (ISBN 2-225-78595-3).
- [Bou 86] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* 20, p. 31, 1986.
- [Dia 96] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris, 1996 (ISBN 2-7056-6295-2).
- [Fay 95] L. Fayette, *Thèse INPG*, 1995.
- [Hor 94] B. R. Horrocks, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* 98, p. 9106, 1994.
- [Mar 65] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 43, p. 679, 1965.
- [Mod 97] A. D. Modestov, Y. E. Evstefeeva, Y. V. Pleskov, V. M. Mazin, V. P. Varnin, I. G. Teremetskaya, *J. Electroanal. Chem.* 431, p. 211, 1997.
- [Wol 96] S. Wolfram, *The Mathematica Book*, 3rd ed. , Wolfram Media / Cambridge University Press, 1996.